

# **C – Silylierte Hydroxyketone und –Aldehyde**

**INAUGURAL-DISSERTATION**  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von  
**Diplom-Chemiker Dieter WUNDRAM**  
aus Iserlohn

---

Düsseldorf 1978







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41533917\\_0076](https://archive.org/details/IA41533917_0076)

# **C – SILYLIERTE HYDROXYKETONE UND –ALDEHYDE**

**INAUGURAL-DISSERTATION**  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Düsseldorf



vorgelegt von  
**Diplom-Chemiker Dieter WUNDRAM**  
aus Iserlohn

---

Düsseldorf 1978

Referent: Prof. Dr. L. Birkofer

Korreferent: Prof. Dr. H.-H. Perkampus

Tag der mündlichen Prüfung: 1.6.1978



Meinem lieben Wiebchen

und

meinen Eltern



# Inhaltsverzeichnis

---

|                                                                                    | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| A. Einleitung                                                                      | 1     |
| B. Theoretischer Teil                                                              | 3     |
| I. a Diskussion der Si-C-Verknüpfungsmöglichkeiten                                 | 3     |
| b Probleme der hydrolytischen Si-C-Spaltung                                        | 4     |
| c Synthesen mit $\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-Cl}$                              | 10    |
| 1 D,L-3-Desoxy-3-trimethylsilyl-glycerinaldehyd-diethylacetal                      | 12    |
| 2 3-Trimethylsilyl-2-hydroxy-2-methyl-1.1-dimethoxypropan                          | 14    |
| 3 4-Trimethylsilyl-3-hydroxy-3-methyl-butanon(2)                                   | 15    |
| 4 1-C-Siliconeopentyl-2.3,5.6-di-O-isopropyliden-D-mannit                          | 18    |
| 5 6-C-Trimethylsilylmethyl-1.2,3.4-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-galaktopyranose | 21    |
| 6 6-Desoxy-6-trimethylsilyl-1.2-O-isopropyliden- $\beta$ -L-idofuranose            | 24    |
| 7 6-Desoxy-6-trimethylsilyl-1.2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose         | 24    |
| II. Synthesen mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si-C}\equiv\text{C-H}$                     | 26    |
| 1 Reaktionen der Trimethylsilylethynylgruppe                                       | 27    |
| 2 vorteilhaft modifizierte Monosilylacetylen-darstellung                           | 31    |
| 3 3.4-Didesoxy-4-trimethylsilyl-erythro-in-3-ose-diethylacetal                     | 33    |
| 4 4-Trimethylsilyl-2-hydroxy-2-methyl-1.1-dimethoxybutin(3)                        | 34    |
| 5 4-Trimethylsilyl-2-O-trimethylsilyl-2-methyl-dimethoxybutin(3)                   | 35    |

|                                                                          | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------|-------|
| 6 1-Trimethylsilyl-3-hydroxy-3-methyl-<br>butin(1)-on(4)                 | 37    |
| 7 1.6-Bis-trimethylsilyl-3.4-dihydroxy-3.4-<br>dimethyl-hexadiin(1.6)    | 37    |
| 8 1.5-Bis-trimethylsilyl-3-hydroxy-3-diethoxy-<br>methyl-pentadiin(1.4)  | 39    |
| 9 1.5-Bis-trimethylsilylethynyl-D-sorbit                                 | 42    |
| 10 1-C-Trimethylsilylethynyl-2.3,5.6-di-O-iso-<br>propyliden-D-mannit    | 43    |
| III. Versuche zur Anwendung nukleophiler Acylierungen<br>mit 1.3-Dithian | 45    |
| 1 1.3-Dithiane und die Dithianmethode                                    | 46    |
| 2 1.3-Dithian-2-methanol                                                 | 55    |
| 3 1.3-Dithian-2-methyl-trimethylsilylether                               | 55    |
| 4 1.3-Dithian-2-L-erythrit                                               | 55    |
| 5 1.3-Dithian-2-(tetrakis-O-trimethylsilyl)-L-<br>erythrit               | 55    |
| 6 1.3-Dithian-2-D-lyxit                                                  | 55    |
| 7 1.3-Dithian-2-(pentakis-O-trimethylsilyl)-D-<br>lyxit                  | 55    |
| 8 Versuche zur Darstellung von 2-Vinyl-1.3-dithian                       | 62    |
| C. Experimenteller Teil                                                  | 66    |
| D. Zusammenfassung                                                       | 87    |
| E. Literaturverzeichnis                                                  | 91    |

## A. Einleitung

Silicium wird in Form der Trimethylsilylgruppe nach den richtungsweisenden Arbeiten des Kreises um L. Birkofer in der organischen Chemie, u.a. bei Kohlenhydraten als Schutzgruppe von O-, N- und S-Funktionen angewandt <sup>1)</sup>. Verglichen damit ist die Zahl von Verbindungen, die neben einer Kohlenstoff-Silicium-Bindung noch mehrere benachbarte Alkoholgruppen enthalten, sehr klein. Das beruht zum Teil auf der geringen Stabilität solcher Verbindungen, besonders aber auf der Schwierigkeit ihrer Synthese. So haben sich bisher in einer Reihe von Versuchen die allgemein gebräuchlichen Methoden der Kohlenstoff-Silicium-Verknüpfung als nicht geeignet erwiesen.

Obwohl bereits eine Vielzahl von biologisch und pharmakologisch wirksamen siliciumorganischen Verbindungen gefunden worden ist, liegen auf dem Gebiet der C-silylierten <sup>+</sup> Naturstoffe erst wenig Ergebnisse vor.

L. Birkofer und A. Ritter gelang erstmals die Synthese einer siliciumorganischen Aminosäure <sup>2)</sup>.

---

<sup>+</sup> "Silyl, SiMe<sub>3</sub>, TMS" bedeuten in dieser Arbeit: "Trimethylsilyl". "C-silyliert" entspricht einer an Kohlenstoff gebundenen Silylgruppe.

In der Natur sind stickstoff- und schwefelsubstituierte Kohlenhydrate weit verbreitet.

Einige der synthetischen phosphor-<sup>3)</sup> und schwefelhaltigen<sup>4)</sup> Kohlenhydrate zeigen interessante physiologische Eigenschaften.

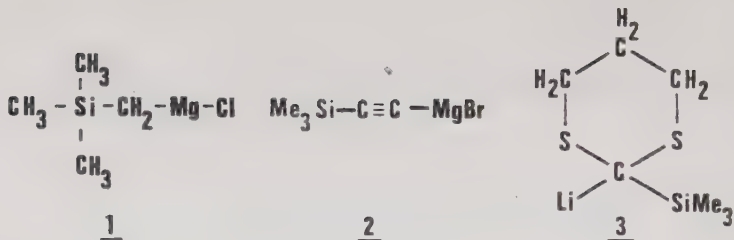
Um den Einfluß des artifiziellen Silylrestes bei Naturstoffen untersuchen zu können, setzten wir uns die Herstellung solcher Verbindungen zum Ziel. So erschien es uns reizvoll, C-silylierte Hydroxyketone und Hydroxyaldehyde, zu denen die große Gruppe der Kohlenhydrate zählt, zu synthetisieren, da es auf diese Weise möglich wurde, das anorganische Silicium mit einer der wichtigsten organischen Naturstoffgruppen zu verknüpfen.

## B. Theoretischer Teil

### I. Synthesen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$

C-Silylierungen werden in der Regel nach zwei Methoden durchgeführt, indem man entweder metallorganische Verbindungen mit Halogensilanen umsetzt oder Silane an Olefine und Acetylene addiert <sup>5)</sup>. Unseres Wissens ist aber keine allgemein anwendbare Methode bekannt, Hydroxyoxoverbindungen in Nachbarschaft zum Sauerstoff zu metallieren, da hierbei bevorzugt Eliminierung stattfindet. Nach der zweiten der beiden genannten Methoden wollten wir ursprünglich vorgehen, mußten aber erfahren, daß sie unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht zum Ziel führte.

Diese Schwierigkeiten der unmittelbaren Kohlenstoff-Silicium-Verknüpfung konnten wir erfolgreich umgehen. Wir verwandten Verbindungen mit einer bereits vorhandenen Kohlenstoff-Silicium-Bindung der allgemeinen Form  $\text{Si-C}_{1/2}$ -Metall, die in dieser Form durch nukleophile Addition an ausgewählte Oxoverbindungen gebunden werden konnten. Im einzelnen waren dies Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid(1) <sup>2)</sup>, Trimethylsilylethynylmagnesiumbromid(2) <sup>6)</sup> und 2-Lithio-2-trimethylsilyl-1.3-dithian(3) <sup>7)</sup>:



Wir verbanden im eigentlichen Syntheseschritt also nicht Silicium mit Kohlenstoff, sondern führten die Silylgruppe durch reine Kohlenstoff-Verknüpfung in unsere Verbindungen ein.

Das in der Einleitung erwähnte Problem einer geeigneten Verknüpfungsweise zwischen Silicium und Kohlenstoff konnten wir so auf einem Umweg lösen. Was die im zweiten Punkt erwähnte geringe Stabilität betrifft, stießen wir auf keine ernsthaften Schwierigkeiten. So sind die von uns dargestellten Verbindungen bis ca. 100°C stabil und z.T. destillierbar.

Verbindungen mit Alkohol- oder Oxogruppen in Nachbarschaft zur Silylgruppe neigen unter hydrolytischen Bedingungen zur Eliminierung. Das hat seinen Grund in der relativ großen Elektrophilie des Siliciums und der Verfügbarkeit freier d-Orbitale.

Whitmore et al. zeigten, daß bei Behandlung von  $\beta$ -Hydroxypropyltrimethylsilan bereits mit verdünnten Säuren Propenbildung zu beobachten ist <sup>8)</sup>.



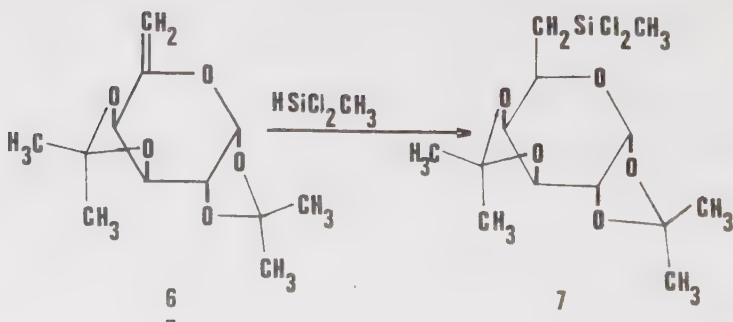
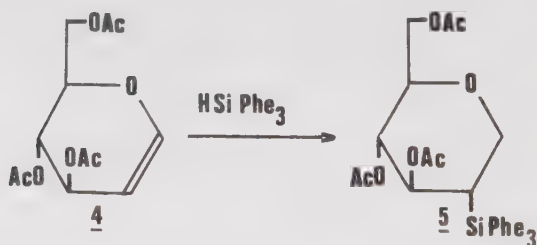
Von den aufgeführten Hydrolysearten erwies sich für uns in erster Linie a) als ungünstig, daran zu erkennen, daß bei unseren Synthesen die Ausbeuten an Verbindungen, die dem aufgeführten Typ entsprechen, nach der Hydrolyse stets niedriger waren, als bei Umsetzungen mit Grignardreagenzien zu erwarten gewesen wären. Verbindungen, die einer Hydrolyse nach dem zweiten Schema hätten unterliegen können, wurden aus dem Themenbereich dieser Arbeit ausgeklammert, da ihre Abspaltungsbereitschaft der Silylgruppe in der Literatur als sehr groß angegeben wird <sup>5)</sup>.

Diese Entscheidung konnten wir auch auf eigene Erfahrungen stützen: Bei dem Versuch, eine Carbonsäure mit Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid (1) zu einem tertiären Alkohol

umzusetzen, gelang es uns nicht, das erwartete Produkt nachzuweisen. Wir nehmen an, daß dies seinen Grund in der Ketonzwischenstufe  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$  hat ( s.S. 18 ).

Ursprünglich wollten wir unser Ziel mit der Methode der Silanaddition an ungesättigte Systeme erreichen.

Dazu wurden Versuche mit 3.4.6-Tri-O-acetyl-D-glucal (4) und 1.2;3.4-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-galaktose-en(5.6) (6) durchgeführt, um mit Triphenylsilan aus 4 zu 3.4.6-Tri-O-acetyl-1.2-didesoxy-2-C-triphenylsilyl-D-gluco-pyranose (5) bzw. von 6 mit Dichlormethylsilan zu 1.2;3.4-Di-O-isopropyliden-6-C-dichlormethylsilyl- $\alpha$ -D-fucose (7) zu gelangen.



In keinem Fall waren unsere Versuche von Erfolg. Mit diesem negativen Ergebnis befinden wir uns im Einklang mit zwei anderen Arbeiten <sup>9,10</sup>).

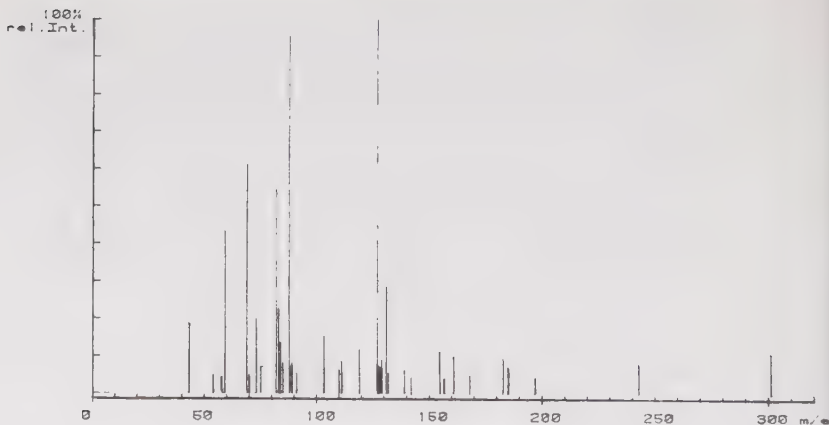
Damit soll hier keineswegs die prinzipielle Durchführbarkeit bestritten werden. Aber da wir vor dem Problem standen, eine breit anwendbare Methode zu finden, wandten wir uns im weiteren - mit gleichem Ergebnis - weniger gebräuchlichen Verfahren, wie der Addition von Triphenylsilyllithium an Epoxide <sup>11</sup>) zu.

Erste Erfolge stellten sich ein, als 6-Halogendiaceton-galaktosen mit Metallen der beiden ersten Hauptgruppen in Ethern in Gegenwart von Chlortrimethylsilan umgesetzt wurden. 6-Desoxy-6-jod-1.2-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-galaktose (8) <sup>12</sup>), Tetrahydrofuran und Lithium erwiesen sich als am geeignetsten.

Aus den Halogenzuckern wollten wir metallorganische Kohlenhydratderivate bilden, die dann mit dem Chlortrimethylsilan abgefangen werden sollten. Selbst im Fall einer bevorzugten Bildung von Trimethylsilyllithium sollte sich durch Substitution des Halogens 9 bilden. An Nebenprodukten waren Hexamethyldisilan, die durch Dimerisierung von 8 entstehende Bis-6-desoxy-6-C-(1.2-3.4-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-galaktopyranose) (10), und durch HJ-Eliminierung gebildetes 1.2-3.4-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-galaktose-en(5-6) (6) zu erwarten.

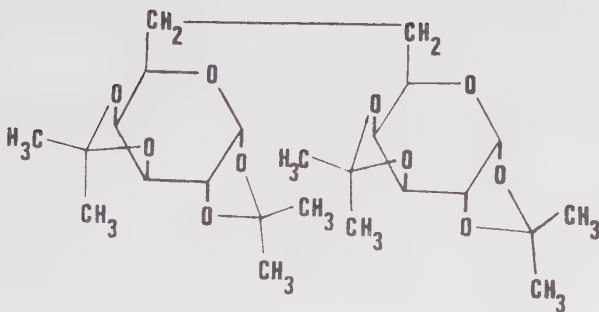
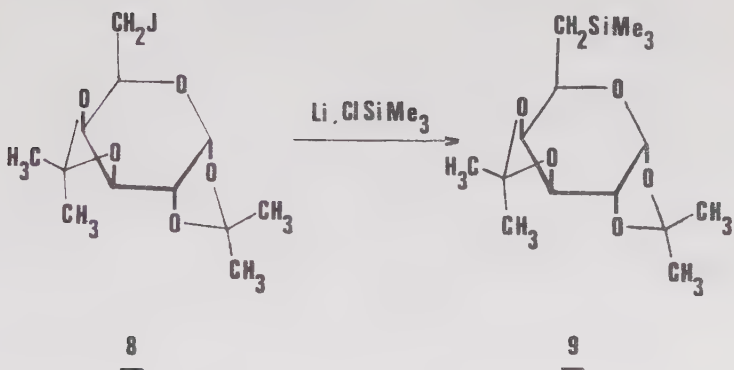
Als Hauptprodukt indes erhielten wir stets 6 in hydrierter Form als 1.2-3.4-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-fucose. Die Bildung von 9 erscheint durch Auffinden des Dimeren 10 möglich, zumal bei der gaschromatographisch-massenspektroskopischen Analyse eine weitere Verbindung, die auf das Vorliegen von 1.2-3.4-Di-O-isopropyliden-6-desoxy-6-trimethylsilyl- $\alpha$ -D-galaktopyranose (9) schließen läßt, gefunden wurde:

6-Desoxy-6-trimethylsilyl-1,2:3,4-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-galaktopyranose

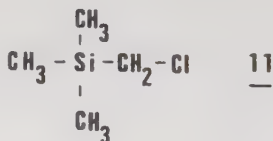


Zu diesem Schluß sahen wir uns berechtigt, weil im Massenspektrum von 9 eine deutliche Übereinstimmung mit publizierten Daten <sup>13)</sup> analoger Galaktoseverbindungen besteht. Die Molekülmasse ist aus dem  $[M-CH_3]^+$  Peak bei  $m/e = 301$  zu erkennen, die folgende zweimalige Massendifferenz  $m/e =$

58 zeigt die Anwesenheit von zwei Isopropylidengruppen an. Die Existenz der Silylgruppe ist aus dem Silicium-Isotopenverhältnis und dem  $[\text{SiMe}_3]^+$  - Fragment bei  $m/e = 73$  zu erkennen.



Die Isolierung von 9 erwies sich als unangemessen schwierig. Unsere Ergebnisse zu dieser Umsetzung konnten von anderer Seite bestätigt werden <sup>10)</sup>.

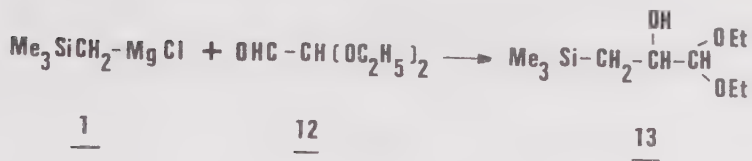


Im Trimethylsilylmethylchlorid (11) fanden wir ein ausgezeichnetes Startmaterial für unsere Synthesen. Da es sich leicht mit Magnesium zu 1 grignadieren läßt, hatten wir somit ein nukleophiles Silylagens zur Verfügung, um die elektrophile Silylgruppe in unsere Verbindungen einzuführen. Von besonderem Vorteil ist dieses Ausgangsmaterial, weil man es nach dem Einbau als C-silyliertes Desoxyderivat eines primären Alkohols ansehen kann; weiter behält daneben die Betrachtungsweise als Trimethylsilylmethylsubstituent ihre Berechtigung.

Unsere Umsetzungen von 1 mit Dicarbonylverbindungen begannen wir mit dem Grundkörper dieser Stoffklasse, dem Dialdehyd Glyoxal.

Orientierende Versuche mit freiem Glyoxal verliefen unbefriedigend. Das erklären wir damit, daß nach der Addition

von 1 an Glyoxal ein Molekül mit einem stark basischen Magnesiumalkoholat neben einer freien Aldehydgruppe vorliegt. Dadurch erfolgen in diesem Fall bevorzugt die bekannten alkalikatalysierten Aldolreaktionen. So erwies sich der Weg, eine freie Dicarbonylverbindung an nur einer CO-Gruppe umzusetzen, in diesem Fall als nicht gangbar. Wir benötigten daher ein Glyoxalderivat, in dem eine der beiden Carbonylfunktionen blockiert war. Da man freies Glyoxal nicht halbseitig blockieren kann, wurde ein größerer Umweg nötig. Aus Acrolein (Propenal) gelangten wir zu Glyoxalsemiacetal (Diethoxyethanal) (12) <sup>14</sup>). Durch Verknüpfung mit 1 erhielten wir ein C-silyliertes Hydroxyaldehydderivat mit einer Kette von drei Kohlenstoffen. Es handelt sich hierbei also um ein Aufbauprinzip.



Wendet man in diesem Fall die vorgenannte Betrachtungsweise an, daß nämlich die eingeführte Silylgruppe eine primäre Alkoholgruppe ersetzt, erkennt man die Struktur des Glycerinaldehyds (14), der Stammverbindung der Aldosen und

Bezugssubstanz für die sterischen Verhältnisse bei den Kohlenhydraten. Er ist in der Naturstoffchemie weiter von besonderer Bedeutung wegen seiner zentralen Rolle bei der Photosynthese, bei der alkoholischen Gärung und der Glykolyse. Das gebildete D,L-3-Desoxy-3-trimethylsilyl-glycerinaldehyddiethylacetal (13) (synonym: 1.1-Diethoxy-2-hydroxy-3-trimethylsilyl-propan) liefert ein Beispiel für die mitunter auftretende Schwierigkeit, eine Abgrenzung zwischen Hydroxy-oxo-verbindungen und Kohlenhydraten zu treffen <sup>4)</sup>. 13 ist eine farblose Flüssigkeit, die sich unzersetzt destillieren läßt.

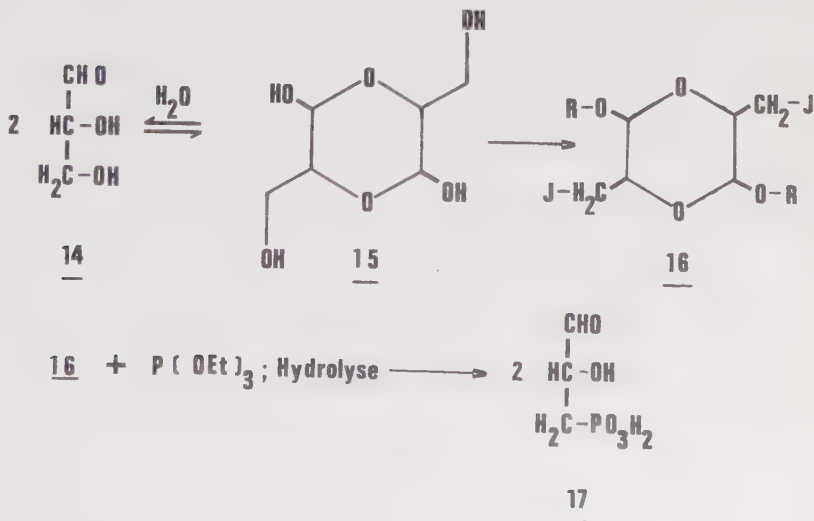
Aus dem NMR-Spektrum lassen sich die Strukturelemente von 13 eindeutig erkennen, die Signalintegrationen entsprechen den jeweiligen relativen Protonenzahlen. Ebenso liefern die IR- und MS-Spektren eine Bestätigung für die aufgestellte Struktur.

So konnten wir zeigen, daß unsere Syntheseweise in der Lage ist, aus einem halbseitig geschützten Dialdehyd ein stabiles Derivat eines C-silylierten Hydroxyaldehyds zu liefern.

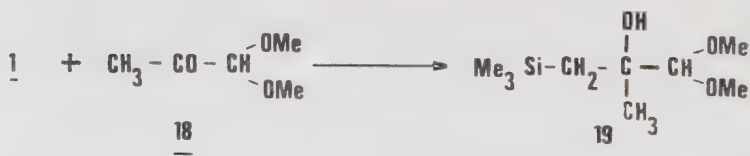
Hydrolyseversuche erwiesen sich als sehr diffizil. Entweder waren die Bedingungen zu mild, so daß keine Reaktion eintrat, oder die TMS-Gruppe wurde mit abgespalten, wie z.B. bei dem Versuch, ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon zu erhalten.

Hier macht sich die oben geschilderte Labilität der Silylalkohole bemerkbar. Es bedarf noch sehr eingehender Versuche, geeignete Verfahren zu finden. Weil während unserer Arbeit an anderer Stelle ( S. 15 ) Silylverbindungen mit freien Oxogruppen erhalten werden konnten, wurden die Hydrolyseversuche nicht weiter ausgedehnt.

Die Leistungsfähigkeit unserer Methode soll kurz im Vergleich zur Methodik der Bildung des analogen C-phosphorylierten Hydroxyaldehyds gezeigt werden. Diese Verbindung gehört zur Stoffklasse der C-phosphorylierten Kohlenhydrate, die in den letzten 15 Jahren eine stetig wachsende Bedeutung erlangt haben <sup>15)</sup>. Baer et al. <sup>16)</sup> beschrieben 1973 die Darstellung der D,L-Glycerinaldehydphosphonsäure (17), wie aus folgendem Formelschema ersichtlich wird:



Im nächsten Schritt konnten wir zeigen, daß wir mit Siliconeopentylmagnesiumchlorid (1) auch den Anfangskörper der Ketoaldehyde in unserem Sinne verwenden konnten. Dazu mußten wir wegen der unterschiedlichen Carbonyllaktivität von Keto- und Aldehydfunktion die Aldehydgruppe schützen. So gelang es uns, Brenztraubenaldehyddimethylacetal (18) (synonym: Methylglyoxaldimethylacetal; 1.1-Dimethoxypropanol) zu einem verzweigten Silylalkohol umsetzen.



3-Trimethylsilyl-2-hydroxy-2-methyl-1.1-dimethoxypropan (19) stellt einen tertiären  $\beta$ -Silylalkohol dar. Es ergab sich daher die Frage, ob durch den induktiven Effekt der Methylgruppe eine erhöhte Unbeständigkeit von 19 hervorgerufen würde. 19 ließ sich aber aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation im Vakuum rektifizieren. Dabei erwies sich 19 als thermisch stabil. Die Hydrolysebeständigkeit ist so groß, daß bei der Aufarbeitung der Grignardverbindung keine bedeutenden Verluste auftraten.

Hydrolyseversuche mit 30%iger Essigsäure ließen 19 unver-

ändert. Beim Versuch, ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon nach Standardbedingungen <sup>17)</sup> zu erhalten, wurden zwar die Acetalgruppen abgespalten, das gebildete Hydrazon erwies sich indes als siliciumfrei. Der Alkohol ließ sich unter den angewandten Bedingungen nicht mit Essigsäureanhydrid oder Benzoyl- und 2.4-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin verestern.

Nach der Umsetzung mit einem Dialdehyd und einem Ketoaldehyd wandten wir uns folgerichtig nunmehr dem einfachsten Diketon zu. Hierbei handelt es sich um Diacetyl (synonym: Butandion) (20), dem Trägerstoff des frischen Butteraromas. Da in diesem Fall zwei gleichwertige Carbonylgruppen im Molekül vorliegen, stellte sich uns die Frage, ob wir wie im Falle des Glyoxals partiell Schutzgruppen verwenden sollten. Die Basenempfindlichkeit der Keto- gegenüber der Aldehydgruppe ist vermindert. So setzten wir freies Diacetyl ein. Wir konnten von der Überlegung ausgehen, daß eine Monoalkylierung aus statistischen Gründen dem zweifachen Angriff von 1 bevorzugt sein sollte, da 20 zwei Ketogruppen enthält und 21 nur eine.

Bei tiefen Temperaturen und einem kleinen Diacetylüberschuß ließ sich so 4-Trimethylsilyl-3-hydroxy-3-methyl-butanon(2) (21) in guter Ausbeute als farblose Flüssigkeit gewinnen und im Vakuum destillieren.

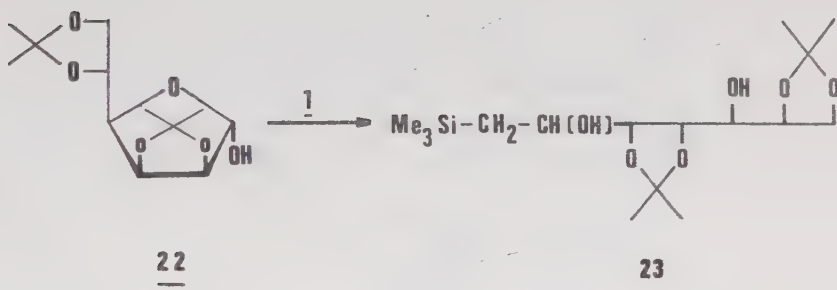


Strukturell besteht eine enge Beziehung zum Acetoin  $\text{CH}_3\text{-CO-CH(OH)-CH}_3$ , das z.B. bei der Vergärung von Kohlenhydraten mit *Bacillus polymyxa* durch enzymatische Acyloin-addition von Acetaldehyd entsteht. Diacetyl wurde auch mit einem Überschuß des Silareagenzes versetzt, um das entsprechende Diol zu erhalten. Eine Isolierung in analysenreiner Form gelang uns nicht. Ein analoges Diol wurde jedoch durch Addition von Trimethylsilylethynylmagnesiumbromid an Diacetyl (s.S.37) erhalten.

Wir sind somit in der Lage, aus einem Diketon ein C-silyliertes Hydroxyketon darzustellen, das frei von Schutzgruppen ist. Das NMR-Spektrum von 21 ist übersichtlich und eindeutig zu interpretieren. Es zeigt nur Singulets, deren Signalintegration in Übereinstimmung mit den relativen Protonenzahlen steht. Die charakteristischen Strukturen lassen sich ebenfalls aus den IR- und massenspektrometrischen Werten erkennen.

Nachdem wir die Durchführbarkeit unserer Verknüpfungsmethode an einfachsten Grundkörpern dieser Stoffklasse beweisen konnten, wandten wir uns nunmehr dem wichtigsten Spezialgebiet der Hydroxyketone und - Aldehyde, den Kohlenhydraten zu.

Im ersten Fall wählten wir das C-2-Epimere der Glucose, die Mannose. Die freien Alkoholgruppen schützten wir durch Ketalisierung mit Aceton, wobei 2.3-5.6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-mannofuranose (22) erhalten wurde <sup>18</sup>):



Dieser Zucker zeigt auf den ersten Blick keine geeignete freie Carbonylgruppe. Doch schien es möglich, mit 1 das Magnesiumsalz des hier vorliegenden Halbacetals zu bilden, das sich dann in bekannter Weise zum Magnesiumalkoholat und freiem Aldehyd öffnen sollte. Zur Reaktion ist also eine doppelmolare Menge an 1 nötig. Die sterische Fixierung an C-1 wurde bei dieser Reaktion aufgehoben, so daß Epimerenbildung auftrat. Die so gebildete Silylverbindung enthält als Rest das Diacetonid des Mannits, der von Proust 1806 im Manna der Manna-Esche (*Fraxinus ornus*) entdeckt wurde.

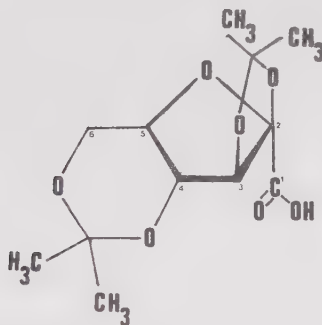
Dies war der erste Aldit, der in kristalliner Form isoliert werden konnte <sup>19)</sup>.

Unter schonenden Reaktionsbedingungen lief die Umsetzung nur sehr langsam ab. Als optimal erwies sich, 1 und 22 in der Kälte in THF zusammenzufügen und anschließend kurze Zeit unter Rückfluß zu erhitzen. Der Verlauf der Reaktion läßt sich gut dünn-schichtchromatographisch verfolgen. Bei Verwendung eines geringen Überschusses an 1 fällt 1-C-Siliconeopentyl-2.3-5.6-di-O-isopropyliden-D-mannit (23) in hoher Reinheit an. 23 löst sich in allen üblichen Lösungsmitteln, auch in Wasser, worauf bei der Hydrolyse der Magnesiumalkoholate zu achten ist. 23 läßt sich aus Benzin kristallin erhalten.

Die Struktur des Aldits 23 wird durch NMR-Spektroskopie bewiesen, aus der das Vorhandensein der Trimethylsilylgruppe neben Si-CH<sub>2</sub> ebenso wie die Isopropylidengruppe erkannt werden können. Im IR-Spektrum lassen sich ebenfalls diese Gruppen neben der OH-Bande zuordnen. Im Massenspektrum findet man als Peak mit der größten Massenzahl das charakteristische Fragment, das durch Abspaltung eines Methylradikals von einer der beiden Isopropylidengruppen entsteht.

Ermutigt von dem Erfolg mit der Umsetzung einer Hexose, die eine reaktive Carbonylgruppe besitzt, hofften wir, Diaceton-

2-keto-L-gulonsäure (24) ebenfalls in unsere Synthesen miteinbeziehen zu können. Diese Verbindung wählten wir aus, weil sie als isopropylidengeschützte unmittelbare Vorstufe der Ascorbinsäure eine große Bedeutung besitzt. Da in ihr alle funktionellen Gruppen bis auf den Carbonsäurerest blockiert sind, erwarteten wir, daß sich 24 mit überschüssigem Grignard-Reagenz 1 zu einem tertiären Alkohol mit zwei Siliconeopentylgruppen umsetzen ließ. Dabei bliebe die Ketogruppierung am Kohlenstoff 2 unberührt, was die Bildung eines C-silylierten Ketozuckers zur Folge gehabt hätte.



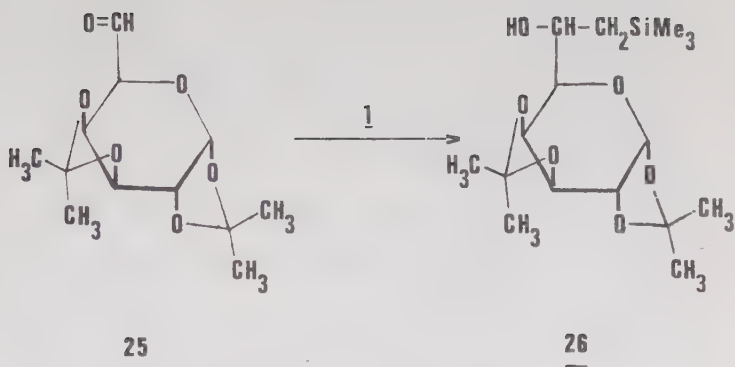
**24**  
—

Gleichgültig, ob die freie Säure oder das mit Thionylchlorid gebildete Chlorid eingesetzt wurde, entsprachen die Ergebnisse nicht unseren Erwartungen.

Wir nehmen an, daß dies darin begründet ist, daß sich in der ersten Stufe der Trimethylsilylmethyladdition ein zum Silicium  $\beta$ -ständiges Keton bildet. Anscheinend ist hierbei die Zersetzungstendenz des Zwischenproduktes größer als die Geschwindigkeit der weiteren Grignard-Reaktion mit dem Keton.

Da wir bei der Umsetzung von 1 mit halbseitig geschütztem Glyoxal 12 einen C-silylierten Hydroxyaldehyd gewinnen konnten, suchten wir nach einem geeigneten Hexosederivat mit zwei Aldehydfunktionen analog 12. Wir fanden im Galakto-6-aldehyd 25 ein ausgezeichnetes Startmaterial, das aus der gut zugänglichen 1.2-3.4-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-galaktopyranose durch Oxidation mit Dimethylsulfoxid/Pyridin-HCl (Pfitzner-Moffart-Reagenz) <sup>20)</sup> darstellbar ist. Die Bedingungen dieser Vorschrift erwiesen sich in unserem Arbeitskreis als zu mild. Wir fanden, daß man die Reaktion in kürzerer Zeit durchführen kann, wenn man die Mischung auf 50°C erwärmt. Wir verfolgten die Umsetzung mittels Dünnschicht- und Gaschromatographie. Die Reaktionszeit verkürzte sich so von drei bis sieben Tagen auf wenige Stunden.

Bei 25 handelt es sich um eine Dialdose, bei der alle funktionellen Gruppen bis auf den C-6-Aldehyd geschützt sind. Durch die Addition des Grignardreagenzes 1 erhielten wir aus dem Aldehyd wieder einen Alkohol mit Diacetongalaktosestruktur zurück.



So konnten wir von Galaktose ausgehend über ihre Dialdoform <sup>21)</sup> eine C-silylierte Galaktose : 6-C-Trimethylsilylmethyl-1.2-3.4-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-Galaktopyranose (26) erhalten. Die Bezeichnungsweise von 26 als Hexosederivat ist der besseren Anschaulichkeit wegen der als einer C-silylierten Heptose vorzuziehen.

Durch die Einführung der Silylalkylgruppe mit 1 wird ein neues asymmetrisches Zentrum geschaffen. Die beiden C-6-epimeren Galaktosen zeigen in ihrem chromatographischen Verhalten keine Unterschiede.

Die Reaktion von 1 mit 25 verläuft sehr einheitlich und mit guten Ausbeuten. Wir fanden es vorteilhaft, 25 nur destillativ gereinigt einzusetzen. Mit der Destillation von 25 sind

zwar nicht unbeträchtliche Verluste verbunden, die aber durch die leichtere Isolierung von 26 aufgewogen werden.

26 fällt nach der Hydrolyse der Magnesiumsalze als farb-  
loser Syrup an, aus dem sich beim längeren Stehen allmäh-  
lich Kristalle abscheiden.

Galaktose kommt als Bestandteil des wichtigsten Zuckers  
in der Milch, dem Milchzucker oder Lactose : 4-( $\beta$ -D-Galak-  
topyranosido)-D-glucopyranose vor, woraus zu ersehen ist,  
daß der andere Bestandteil Glucose ist. Sie konnten wir  
ebenfalls erfolgreich in unsere Synthesen einbeziehen.

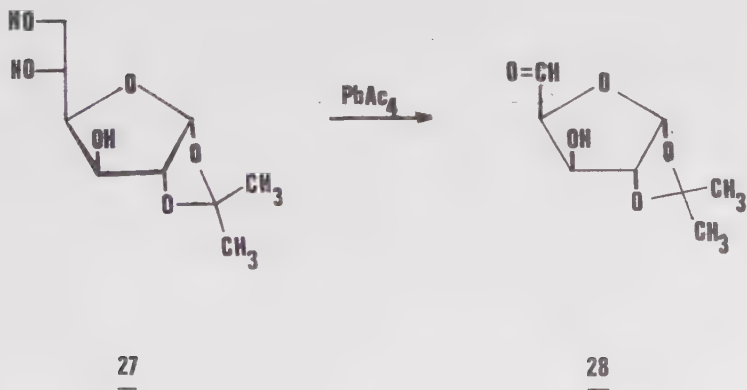
Wie am letzten Beispiel wieder ersichtlich wird, verlängern  
wir nach unserem Verfahren mit dem Einführen der Silylgruppe  
gleichzeitig das vorgegebene Kohlenhydratgerüst um ein  
Kohlenstoffatom.

Wenn wir zu einer C-silylierten Hexose mit einem Gerüst von  
sechs Kohlenstoffatomen gelangen wollen, müssen wir von  
einem Kohlenhydrat mit fünf C-Atomen ausgehen, einer Pentose  
also. Dazu kommen vornehmlich Pentodialdosen in Betracht.  
Sie sind auf mehreren Wegen zugänglich, durch Oxidation der  
primären Alkoholgruppe einer Pentose oder durch oxidativen  
Abbau einer Hexose.

Von den Hexosen, den bedeutendsten Kohlenhydrat-Vertretern,

erschien uns die D-Glucose besonders lohnenswert.

Wie schon beim vorigen Beispiel erwies es sich am geeignetsten, von dem Kohlenhydrat auszugehen, zu dem wir nach der C-Silylierung wiedergelangen wollten. So stellten wir aus Diacetonglucose durch partielle Schutzgruppenabspaltung die gut zugängliche 1.2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-glucufuranose (27) <sup>22)</sup> dar. Ihr Wert für unsere Zwecke liegt darin, daß bei ihr die beiden benachbarten endständigen Alkoholgruppen frei sind, während die Aldehydfunktion geschützt ist. Verbindungen mit einer solchen vic. Diolstruktur lassen sich mit Perjodat <sup>23)</sup> oder Blei-IV-acetat <sup>24)</sup> oxidativ spalten. Dabei entstehen Aldehyde.

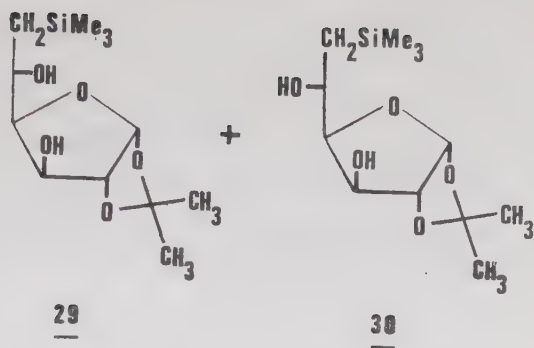


Die freie Alkoholgruppe am Kohlenstoffatom 3 bleibt als isolierte Hydroxylgruppe unter den hierbei angewandten Reaktionsbedingungen inert; darüber hinaus ist sie aber auch noch aus sterischen Gründen schwer zu oxidieren.

In der Literatur wird dieser Abbau unter Verwendung von Perjodat beschrieben <sup>25)</sup>. Diese Reaktion verläuft nicht einheitlich, so daß wir nach eigenen Versuchen Blei-IV-acetat in Pyridin bevorzugten. Pyridin wählten wir deshalb, weil einerseits in ihm die Spaltung besonders schonend verläuft und andererseits die Monoacetonglucose 27 sich wegen der drei freien Hydroxylgruppen nur sehr schlecht in den anderen in Frage kommenden Solventionen löst.

28 konnte durch Destillation ohne größere Verluste bei  $125^{\circ}\text{C}/10^{-5}$  mbar destillativ gereinigt werden. In dieser Form - als schwach gelber Syrup - eingesetzt, wurde die Aufarbeitung der Reaktion wesentlich erleichtert.

Die nukleophile Addition von 1 an die Dialdoxylose 28 führt zu dem Diastereomerenpaar 6-Desoxy-6-trimethylsilyl-1.2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (30) und ihr C-5 epimeres 6-Desoxy-6-trimethylsilyl-1.2-O-isopropyliden- $\beta$ -L-idofuranose (29).



Sie fallen nach der Hydrolyse ihrer Magnesiumsalze in Form eines farblosen Syrups an, aus dem sich bald klebrige Kristalle abscheiden. 29 und 30 zeigen in ihrem chromatographischen Verhalten Unterschiede von solchem Maße, daß eine Trennung möglich erscheint. Der Unterschied der jeweiligen  $R_F$ -Werte von 29 und 30 beträgt im Dünnschichtchromatogramm immerhin 8%.

Aus dem Isomerengemisch lassen sich die wichtigsten Daten spektroskopisch ermitteln. Die Elementaranalyse liefert korrekte Werte.

So gelang es uns, die beiden Hexosen L-Idose und D-Glucose in C-silylierter Form zu gewinnen.

In 30 konnten wir die in der Natur in monomerer und besonders polymerer Form mengenmäßig am meisten vorkommende organische Verbindung mit dem nach Sauerstoff häufigsten

Element der Erdkruste verknüpfen.

Von den möglichen epimeren Kohlenhydraten der D-Glucose haben wir die C-2 epimere D-Mannose ebenso wie die C-4 epimere D-Galaktose und die C-5 epimere L-Idose in unseren Synthesen verwenden oder wie im Fall der D-Glucose selbst, erstmals herstellen können.

Die fehlende C-3 epimere D-Allose ist auf die hier beschriebene Weise aus der am Kohlenstoff 3 oxidierten Diaceton-D-glucose zugänglich. Die Addition von Grignard-Reagenzien liefert stereospezifisch die D-Allosekonfiguration <sup>2b)</sup>.

Wir haben an einer breitgefächerten Anzahl C-silylierter Hydroxyketone und -Aldehyde die Anwendbarkeit unserer Darstellungsweise zeigen können und eine Grundlage für die Schaffung weiterer vielseitiger C-silylierter Verbindungen dieser Art erarbeitet.

Deshalb hielten wir es für gerechtfertigt, uns an dieser Stelle einer weiteren Methode zuzuwenden, um eine neue Art C-silylierter Hydroxyketone und -Aldehyde zu gewinnen.

## II. Synthesen mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

Mit der vorgehend beschriebenen Methode gelangten wir zu Stoffen mit einer gesättigten  $\text{CH}_2$ -Brücke zwischen der

Silylgruppe und dem restlichen Molekül. Ohne Veränderung des Kohlenstoffgerüsts lassen sich an diesen Verbindungen keine wesentlichen Veränderungen vornehmen, die im Rahmen dieser Arbeit von Nutzen wären. Indem wir im folgenden die ungesättigte Silylacetylengruppe in unsere Verbindungen einführen, eröffnen wir die Möglichkeit zu vielfältigen weiteren Reaktionen, die alle durch die Eigenschaften der Ethinylgruppe bedingt sind. Durch die elektronenziehende Wirkung der Acetylengruppe ist es auf der einen Seite möglich, den aciden Wasserstoff durch Metalle zu ersetzen. Die daraus resultierenden Silylacetylide lassen sich als nukleophile Agenzien verwenden. Durch den relativ hohen Ionenbindungsanteil der Silicium-Acetylen-Bindung auf der anderen Seite wird eine Anfälligkeit der Silylgruppe hydrolytischen Bedingungen gegenüber hervorgerufen. Diese Zersetzungsmöglichkeit spielte bei unseren Synthesen aber keine überragende Rolle. Wir bemerkten jedoch ihren Einfluß an der Höhe der Ausbeuten, die nicht so groß waren, wie bei nicht silylsubstituierten Ethinylierungsreaktionen zu erwarten gewesen wären.

Acetylen zählt zu den wichtigsten und vielseitigsten Grundbausteinen der organischen Chemie. Nachstehend sollen kurz einige im Rahmen dieser Arbeit wichtige Folgereaktionen der Silylacetylengruppe vorgestellt und damit eine weitere

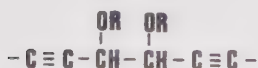
Begründung für die Verwendung dieses Silylbausteines in dieser Arbeit gegeben werden:

- a) Hydrolytisch kann die Silicium-Acetylen-Bindung gespalten werden <sup>27)</sup> - eine schonende Ethinylierungsmethode mit großen Vorteilen vor der Arbeitsweise in flüssigem Ammoniak.
- b) Unsymmetrisch substituierte Trimethylsilylacetylene tauschen unter dem katalytischen Einfluß von Aluminiumchlorid leicht ihren Silylrest gegen eine Acylgruppe aus <sup>5,28)</sup>.
- c) Silylacetylene sind partiell hydrierbar <sup>29)</sup>. Diisobutylaluminiumhydrid addiert sich stereoselektiv cis-ständig an Alkynylsilane, bei Gegenwart tertiärer Amine erfolgt trans-Addition <sup>30)</sup>.
- d) Silylalkinole lassen sich ebenso wie Alkinole stereoselektiv mit  $\text{LiAlH}_4$  bzw. Nickelborid <sup>31)</sup> partiell hydrieren.
- e) Die durchgreifende Hydrierung einer Trimethylsilylethynylgruppe gelingt ebenfalls, wenn auch schwerer als bei dem entsprechenden unsilylierten Ethin. Dies ist aber in vielen Fällen gerade erwünscht, da so andere Mehrfachbindungen selektiv unter Erhalt der silylierten Dreifachbindung hydriert werden können.
- f) Vinylsilane sind erfolgreich epoxidiert worden <sup>32)</sup>.

Gerade die Möglichkeit der vollständigen Hydrierung lieferte uns den gedanklichen Anstoß für diese Art der Silylgruppeneinführung, und zwar aus der Betrachtung vom hydrierten Produkt der allgemeinen Form  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$  her. Ohne Schwierigkeiten läßt sich in diesem Strukturelement die mögliche andere Weise seiner Darstellung erkennen, nämlich die Anlagerung eines Silans an eine olefinische Doppelbindung:  $\text{R}_3\text{SiH} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$ . Diese Art der Umsetzung aber hatten wir am Anfang unserer Arbeit nicht durchführen können, wie wir an zwei Beispielen zu Beginn des ersten Abschnitts ausführten. Dafür ist es uns gelungen, einen einfachen (Um)Weg zu Verbindungen der Art, wie sie die Methode der Silanaddition an Olefine liefern kann, zu einer breit anwendbaren Methode zu entwickeln.

Man erkennt immer mehr, daß in der Naturstoffchemie die Acetylengruppe eine bedeutende Rolle spielt. Es sind ca. 500 Acetylenverbindungen aus höheren Pflanzen, vornehmlich aus den Familien der Compositae und der Umbelliferae sowie ca. 60 aus dem Bereich der Mikroorganismen bekannt. Sogar im Tierreich sind bereits Acetylene gefunden worden <sup>33)</sup>.

Bekannt sind z.B. Strukturen der Art

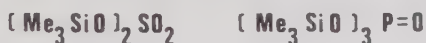


Im überwiegenden Teil der Fachliteratur wie auch in unserem Arbeitskreis wird Monosilylacetylen über die Monogrignardverbindung des Acetylens hergestellt <sup>34)</sup>. Die Ausbeuten sind dabei nicht besonders gut, da stets in erheblichem Maße die konkurrierende Bildung des bisilylierten Produktes stattfindet. Wegen dieser und weiterer Nachteile sind viele Anstrengungen unternommen worden, von Natriumacetylid auszugehen.

Aus Untersuchungen von Snyder und Nedwick <sup>35)</sup> über die Löslichkeit von Acetylen in üblichen Solventien geht hervor, daß von den aprotischen Lösungsmitteln THF- nach N-Methylpyrrolidon - deutlich überlegen ist, weshalb wir es bei unserer Darstellungsweise, die im wesentlichen einem von 23 Beispielen eines deutschen Patentes <sup>36)</sup> entspricht, verwandten. Die Reaktion verläuft sehr schnell und praktisch quantitativ. Das Natriumacetylid fällt in einer weißen Suspension an. Es kann im Vakuum von Lösungsmittelresten befreit und gefahrlos an der Luft gehandhabt werden. Durch Wasser wird es in mäßiger Reaktion hydrolysiert.

In einer Vielzahl von Publikationen werden Versuche beschrieben, Natriumacetylid mit Chlorsilanen umzusetzen <sup>37)</sup>. In eigenen Versuchen fanden wir, daß sich das Acetylid in reinem  $\text{ClSiMe}_3$  bei Temperaturen bis  $40^\circ\text{C}$  nicht merklich umsetzt.

Um eine Reaktion zu erzielen, wird in einigen Arbeiten vorgeschlagen, Trimethylsilylsulfat (31)<sup>38)</sup> oder -phosphat (32)<sup>39)</sup> einzusetzen:



31

32

Die betrachtete Reaktion sollte als  $\text{S}_{\text{N}}1$  Reaktion stark vom solvatisierenden Medium abhängig sein, so daß von den zitierten Arbeiten, die das Problem mehr unter dem Aspekt der "leaving group" betrachten, Abstand genommen wurde, zumal die Ausbeuten nicht sehr groß sind oder nicht angegeben werden.

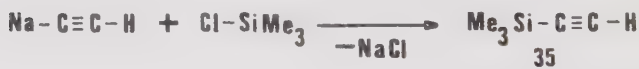
Bereits gute Ergebnisse lieferten Reaktionen in THF. Durch Fraktionierung läßt sich das Lösungsmittel (Kp.  $65^\circ$ ) vom Produkt (Kp.  $57^\circ$ ) trennen, letzteres jedoch nicht von Chlorsilanresten (Kp.  $57^\circ$ ). Man kann sie durch Ausschütteln mit Wasser zusammen mit einem Großteil THF entfernen. Dabei wird es nötig, letzte Wasserspuren zu entfernen. Ein weiterer, wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens ist, daß es nicht auf hydrolyselabile Silane angewendet werden kann.

Deshalb wurde hier mit überschüssigem wasserfreiem Natriumacetat Trimethylsilylacetat hergestellt, das leicht destilla-

tiv abgetrennt werden kann <sup>40)</sup>.

Die Reaktionen können einfach und qualitativ mit feuchten pH-Meßstreifen verfolgt werden.

Zur Darstellung des Trimethylsilylacetylen<sup>s</sup> verwandten wir als Lösungsmittel Diethylenglykoldiethylether, der mit wenig überschüssigem Chlorsilan vermischt wurde. Unter Rühren und Temperaturkontrolle setzten wir in mehreren Portionen trockenes Natriumacetylid zu dieser Mischung. Unter stürmischer Erwärmung tritt die Reaktion ein. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.



Das Trimethylsilylethynylmagnesiumbromid (2) wurde in der Weise hergestellt, daß Trimethylsilylacetylen bis zum Ausbleiben der Ethanentwicklung in eine THF-Lösung von Ethylmagnesiumbromid getropft wurde.

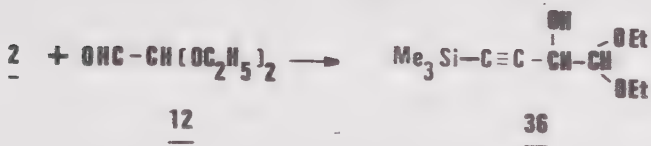
Die Addition von Silyl-Ethinen an die polare Carbonylgruppe ist in einer Anzahl von Veröffentlichungen beschrieben worden <sup>41)</sup>.

Nach der im ersten Teil beschriebenen Synthesemethode erhielten wir Verbindungen der Art  $\text{R}_3\text{Si}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CR}_1\text{R}_2\text{OH}$ . Silane

der homologen Struktur  $R_3SiCH_2-CH_2-CR_1R_2-OH$  können durch vollständige Hydrierung der Silylacetylene gewonnen werden, deren Synthese im folgenden beschrieben wird.

Trimethylsilylethynylmagnesiumbromid (2) setzten wir in unseren Versuchen wieder mit den Grundkörpern der 1.2-Dioxyverbindungen um. Diesmal haben wir es mit einem Aufbauprinzip zu tun, bei dem wir das jeweils vorgegebene Kohlenstoffgerüst um zwei Kohlenstoffatome verlängern.

So gelang es uns mit Erfolg, aus Diethoxyethanal (12) und 2 in Tetrahydrofuran das dreifach ungesättigte Tetrose-derivat 3.4-Didesoxy-4-trimethylsilyl-erythro-in-3-ose-diethylacetal (36) (synonym: 4-Trimethylsilyl-2-hydroxy-1.1-diethoxybutin(3) ) als farbloses, destillierbares Öl zu erhalten. Nach der C-silylierten Triose 13 ist uns mit 36 die Synthese einer ungesättigten C-silylierten Tetrose gelungen.



Die Struktur dieses unverzweigten C-Silylhydroxyaldehyd-derivates läßt sich eindeutig durch die spektroskopischen

Daten beweisen.

Die Verwendung von Acetylenzwischenstufen ist in der präparativen Kohlenhydratchemie nicht ungewöhnlich. So wird z.B. der Aufbau von D,L-Ribose und D,L-Arabinose aus dem halbseitig geschützten Glyoxalsemiacetal 12 mit Tetrahydropyranoyloxy-propynylmagnesiumbromid von Iwai et al. beschrieben <sup>42)</sup>. Sie hydrierten die Acetylengruppe partiell und oxidierten die Alkenstufe zum cis- bzw. trans-Diol.

Im nächsten Beispiel untersuchten wir die Addition von 2 an die Ketogruppe des Grundkörpers der Ketoaldehyde, 1.1-Dimethoxypropanon (18). Wir erhielten einen verzweigten C-silylierten Hydroxyaldehyd in Form seines Dimethylacetals 4-Trimethylsilyl-2-hydroxy-2-methyl-1.1-dimethoxybutin(3) (37).



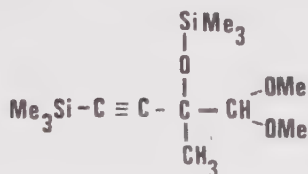
Es läßt sich im Rahmen dieser Arbeit als C-Methyltetrose-derivat oder als verzweigte Desoxypentose ansehen. Damit haben wir die Möglichkeit, zu C-silylierten verzweigten Hydroxyaldehyden zu gelangen.

Verzweigte Hydroxyaldehyde sind in der Natur nicht ungewöhnlich. 1903 wurde mit der Apiose der erste nicht geradkettige Zucker entdeckt. Als wichtiger Vertreter dieser Stoffklasse sei an die L-Streptose als Baustein des Streptomycins erinnert.

Die erwähnte Betrachtungsweise von 37 als C-Methyltetrose erhält ihre Berechtigung aus dem vielfältigen Vorkommen von Desoxykohlenhydraten. Hierzu zählen Kohlenhydrate der Digitalisglykoside, Rhamnose und die zum Aufbau der DNS wichtige Desoxyribose.

37 wurde mit einer Ausbeute von 60% gewonnen. Es ließ sich durch Destillation als farbloses Öl erhalten. Im NMR-Spektrum erscheinen nur Singuletts. Sie sind eindeutig zuzuordnen; zusammen mit den Aussagen der IR- und MS-Spektren ist die Struktur von 37 bestätigt.

Die tertiäre Alkoholgruppe ist sehr reaktionsträge. Sie ist in langsamer Reaktion mit Chlortrimethylsilan/Hexamethyldisilazan in den Silylether 38



überföhrbar. Um eine vollstündige Silylierung zu erzielen, mußte vier Tage unter Rückfluß bei 110°C geröhrt werden. Die Reaktion wurde gaschromatographisch sowie an Hand der Ammoniakentwicklung verfolgt. 38 wird durch die O-Silylgruppe so thermostabil, daß es bei 105°C destillierbar ist.

Da wir fanden, daß sich substituierte Aldehyde und Ketone mit 2 C-silylieren lassen, wurden vor dem Einsatz von Hexosen weitere Versuche mit dem 1.2 Diketon Diacetyl und danach mit einem Glyoxylsäurederivat: Diethoxyessigsäureethylester durchgeführt.

1.2 Dicarbonylverbindungen sind ein- und zweifach ethinylierbar <sup>43)</sup>. Diese Reaktionen werden im allgemeinen in flüssigem Ammoniak ausgeführt. Von daher ist die Anwendung auf solche Verbindungen beschränkt, die in ausreichendem Maße in Ammoniak löslich sind. Benzil wird z.B. unter diesen Bedingungen von Natriumacetylid symmetrisch gespalten <sup>44)</sup>, während Acetylenbismagnesiumbromid das gewünschte In-diol bildet <sup>45)</sup>. Die Ethinylierung mit Grignardverbindungen ist der Methode mit flüssigem Ammoniak meistens überlegen. So sind im Fall von Glyoxal oder Diacetyl keine Komplikationen bei der Addition von Ethinylgrignardverbindungen bekannt <sup>46)</sup>.

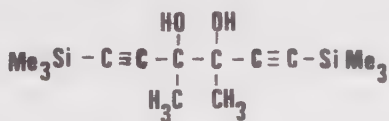
Bei der Addition von 2 an Diacetyl (20) können eine oder beide Ketogruppen von 20 umgesetzt werden. Wir fanden, daß

sich die Umsetzung durch die Wahl der Reaktionsbedingungen sehr gut steuern läßt. Bei einer Temperatur von  $-50^{\circ}\text{C}$  und einem kleinen Überschuß an Diacetyl wurde in der Hauptsache das monoethinylierte 1-Trimethylsilyl-3-hydroxy-3-methylpentin(1)-on(4) (39) als farblose ölige Flüssigkeit erhalten, die sich durch Destillation reinigen ließ.

Wir konnten mit 39 zeigen, daß die Bildung eines C-silylierten Hydroxyketons möglich ist, das sich formal von einer verzweigten Ketopentose ableiten läßt. 39 ist frei von Schutzgruppen.



Läßt man Diacetyl mit überschüssigem 2 bei einer Temperatur von  $0-10^{\circ}\text{C}$  reagieren, so erfolgt Addition von 2 an beide Ketogruppen. Hierdurch entsteht ein symmetrisches Diol, 1.6-Bis-trimethylsilyl-3.4-dihydroxy-3.4-dimethyl-hexadiin(1.5) (40):

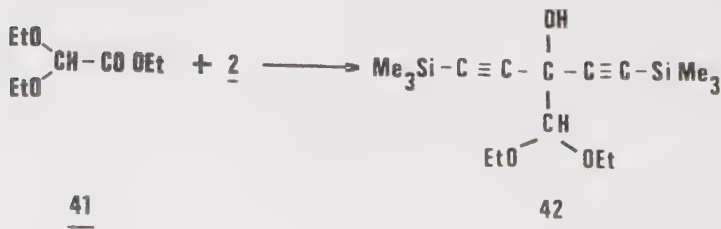


Die beiden tertiären Alkoholgruppen befinden sich an asymmetrischen Kohlenstoffen. Bei der Umsetzung von Diacetyl (20) mit 2 sind also meso- und D,L-Form des Diols 40 zu erwarten.

40 ist mit einem Siedepunkt von 88°C/0.1 Torr noch ohne merkliche Zersetzung destillierbar. Die Struktur von 40 wird durch NMR, IR- und MS-Spektroskopie bestätigt.

Als Abschluß dieser Reihe wählten wir Glyoxylsäure. Sie kommt in der Natur sehr häufig in unreifen Früchten vor, und zwar in Form ihres Hydrats als Dihydroxyessigsäure. Wir verwandten sie aldehydgeschützt als Diethoxyessigsäure-ethylester (41).

Dabei ging es um die Frage, ob die Esterfunktion durch 2 zu einem zweifach C-silylierten Alkohol umgesetzt werden kann. Da die Diethoxygruppe unter den üblichen Bedingungen nicht mit Grignardverbindungen reagiert, erwarteten wir einen tertiären Hydroxyaldehyd in Form des Diethylacetals.

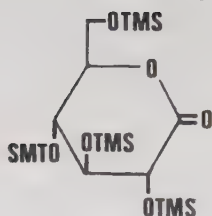


Wir fanden, daß die Reaktion in der erwarteten Weise ablief. Wir erhielten das symmetrische 1.5-Bis-trimethylsilyl-3-hydroxy-3-diethoxymethyl-pentadi-in(1,4) (42) mit guter Ausbeute. Es ist bei 98°C noch unzersetzt im Vakuum destillierbar, besitzt eine große Kristallisationsbereitschaft und schmilzt bei 60°C. Beim längeren Stehen im geschlossenen Gefäß verfärbte sich die anfangs farblose Substanz langsam nach gelb.

Wir haben nun in systematischer Folge Grundkörper der 1.2-Dioxoverbindungen in unsere Synthesen einbezogen, die nach der Addition von 2 C-silylierte, dreifach ungesättigte Hydroxyketone und -Aldehyde lieferten.

Bisher hatten wir in unseren Umsetzungen Hydroxyketone und -Aldehyde neu geschaffen. Im folgenden untersuchten wir die Umsetzungen von 2 mit Hexosen.

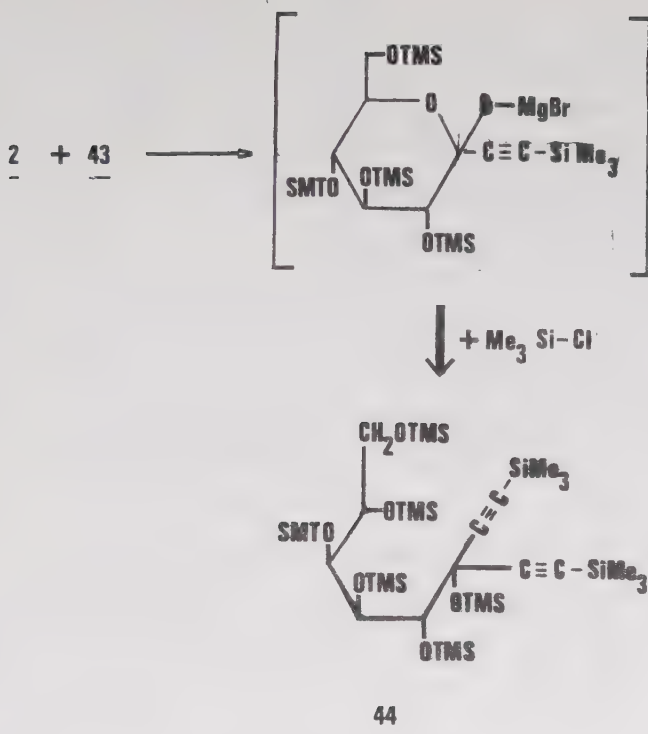
Im ersten Fall zogen wir persilyliertes Gluconsäurelacton (43) <sup>47)</sup> heran, das wir auf bequeme Weise und auch in größeren Mengen durch Kochen von Gluconsäurelacton mit Chlortrimethylsilan in Pyridin erhalten und auch destillativ reinigen konnten.



**43**

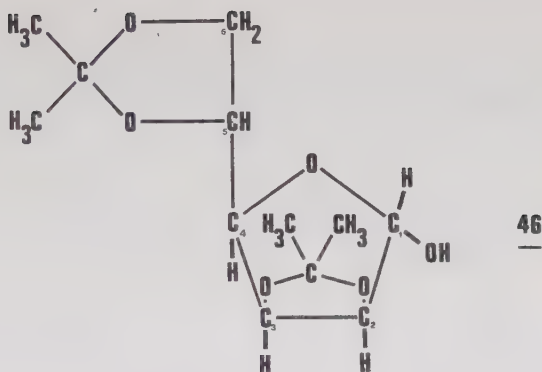
Diese Verbindung setzten wir ein, weil sie als Lacton eine Esterfunktion besitzt, und wir gerade im vorhergehend beschriebenen Beispiel erfolgreich 2 an einen Carbonsäure-ester addieren konnten. Daher wollten wir prüfen, ob diese Reaktion auch auf die Lactongruppe einer Hexose übertragbar ist.

In 43 sind alle Alkoholgruppen mit der raumfüllenden TMS-Gruppe blockiert. Wir wollten feststellen, ob in diesem Fall die Reaktion auf der Ketonstufe stehenbliebe oder ob sich in weiterer Reaktion des Ketons der Zuckeralkohol mit Sorbitstruktur bildet. Im ersten Fall wäre mit der Bildung einer 1-C-substituierten Glucose zu rechnen.

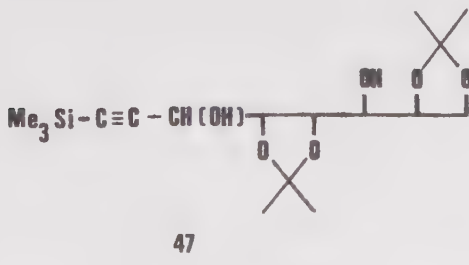


Wir fanden, daß sich 43 mit 2 unter den angewandten Bedingungen ausschließlich zu dem Zuckeralkohol 45 umsetzte. Da sich die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches als sehr aufwendig erwies, fügten wir zu dem nicht hydrolysierten Gemisch überschüssiges Chlortrimethylsilan und bildeten den persilylierten Polyalkohol 44.





In 46 liegt keine freie Aldehydgruppe vor. Der Alkohol des Halbacetals läßt sich jedoch mit 2 in das Magnesiumalkoholat überführen, das dann unter Freisetzung des Aldehyds in das Alkoholat des Kohlenstoffes 4 der Mannose zerfällt. Die nunmehr freie Aldehydform reagiert sofort mit überschüssigem 2 weiter zu dem C-silylierten Zuckeralkohol 1-C-Trimethylsilylethynyl-2.3.5.6-di-O-isopropyliden-D-mannit (47).



47 ist eine farblose kristalline Substanz, die bei 113°C schmilzt. Die Struktur ist durch NMR-, IR- und MS-Spektren gesichert.

Mit dem vorhergehend beschriebenen Beispiel gelang es uns zu zeigen, daß mit der Trimethylsilylethynylgruppe durch nukleophile Addition an Grundkörper der Dioxoverbindungen ein Weg zu C-silylierten Hydroxyaldehyden und - Ketonen eröffnet ist. Dieses Verfahren ist auch im Gebiet der Kohlenhydrate anwendbar.

Von den zu Beginn ( S. 3 ) erwähnten Methoden der Sili-  
cium-Kohlenstoff-Verknüpfung war eine die Addition eines Silans an Kohlenstoffmehrfachbindungssysteme.

Es gelang uns nicht, nach diesem Verfahren C-silylierte Kohlenhydrate zu gewinnen; dafür fanden wir in der vorgestellten Methode einen anderen Weg, der zu den gleichen Produkten wie nach der ersten Methode führen kann; darüber hinaus aber noch eine beträchtliche Zahl weiterer wichtiger Folgereaktionen ermöglicht.

Die zweite der aufgeführten Methoden- die nukleophile Addition von metallorganischen Verbindungen an Halogensilane läßt sich in der Kohlenhydratchemie nicht einsetzen, da es keine breit anwendbare Darstellungsweise metallorganischer Kohlenhydrate gibt.

Es bietet sich nun eine Reihe interessanter C-Silyl-ethinylverbindungen an, die durch Addition von 2 an Dioxokohlenhydrate zugänglich sein sollten. Mehr als die weitere Anwendung dieser Reaktion reizte uns aber, eine weitere Synthesemethode auf ihre Verwendbarkeit für unsere Zwecke zu untersuchen.

Im nächsten Abschnitt beschreiben wir unsere Versuche, die elektrophile Acylgruppe der Kohlenhydrate durch Verwendung einer schwefelorganischen Zwischenstufe in ein nukleophiles Agens zu überführen.

### III. Versuche zur Anwendung nukleophiler Acylierung mit

#### 1.3-Dithian (48)

In den beiden bisher beschriebenen Methoden der Silylierung mittels C-C-Verknüpfung war der am Silicium befindliche reaktive Kohlenstoff quasi ein neutraler Puffer zwischen dem elektrophilen Silicium und den elektronegativen Sauerstofffunktionen im Molekül. Deshalb suchten wir nach einem Weg, Silylverbindungen mit Sauerstoff am  $\alpha$ -Kohlenstoff zu erlangen.

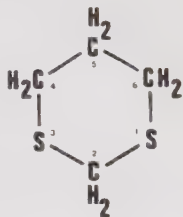
Solche Verbindungen können Alkohole oder Ketone sein. Man kann sie auf zwei Wegen darstellen:

Bei dem ersten werden Silylalkalimetallverbindungen an geeignete Aldehyde oder Ketone addiert und liefern Alkole, aus denen durch Oxidation  $\alpha$ -Silylketone gewonnen wurden. Die theoretisch interessanten  $\alpha$ -Silylketone sind so synthetisch nur schwer zugänglich <sup>48)</sup>.

Der jüngere und hier beschrittene Weg führt über die nukleophile Acylierung mit 1.3-Dithianderivaten.

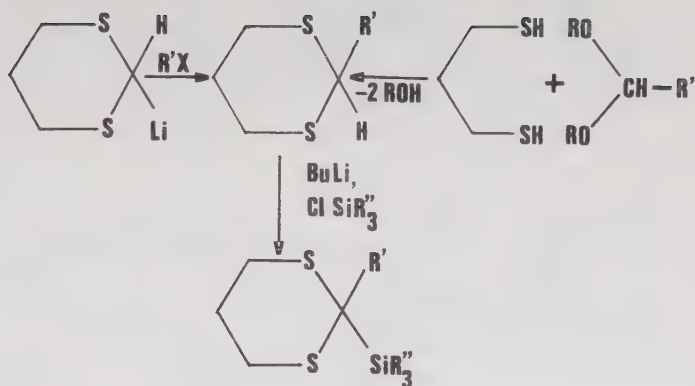
Da - wie eingangs erwähnt -

$\beta$ -Silyloxoverbindungen wegen ihrer zu großen Labilität nicht Gegenstand dieser Arbeit sein sollten, wurde die 1965 von Corey und Seebach <sup>49)</sup> gemeinsam entwickelte Dithianmethode auf ihre Verwendbarkeit für unsere

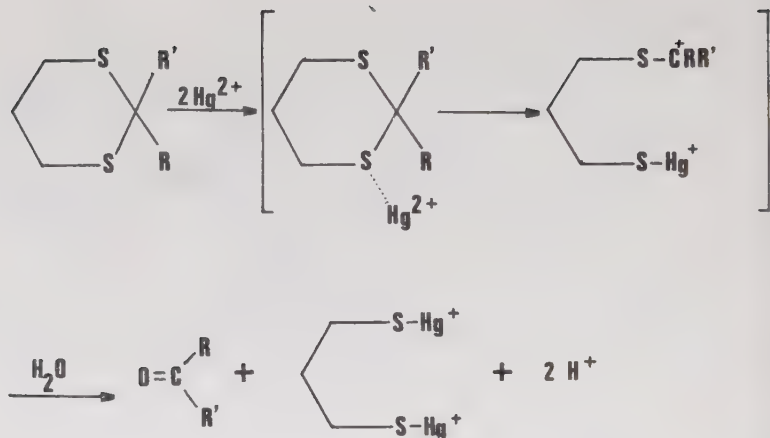


48

Zwecke untersucht. Ihr Reiz liegt darin, daß sich 1.3-Dithian an C-2 ein- und zweifach metallieren läßt und in dieser Form - anders als die klassischen elektrophilen Acylierungsmittel - mit seinem nukleophilen Carbonyl-C-Atom und der elektrophilen Trimethylsilylgruppe zu 2-Silyl-1.3-dithianen vereinigt werden kann. Für die Darstellung von  $\alpha$ -Silylketonen wurde die Dithianmethode als "Methode der Wahl" bezeichnet, da sie im Fall von  $R=R'=\text{Alkyl}$  als bisher einzige zum Ziel führt.



Die nach diesem Verfahren bisher dargestellten Silyldithianverbindungen tragen in der Regel einfache aliphatische oder aromatische Substituenten <sup>50)</sup>. Sie werden beispielsweise aus einem substituierten Dithian und einem Halogensilan gewonnen (Übersicht 49 ). Sie wurden in Ausbeuten von ungefähr 70% mit Quecksilber-(II)-salzen zu den entsprechenden  $\alpha$ -Silylketonen hydrolisiert <sup>51)</sup>. Zur Veranschaulichung soll folgendes Formelschema dienen:



Zum Abfangen der entstehenden Protonen setzt man  $\text{HgO}$ ,  $\text{CdCO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu.

In den freien Acylsilanen findet man eine sehr starke Wechselwirkung zwischen Silicium und der benachbarten funktionellen Gruppe. Brook et al.<sup>48)</sup> beschreiben detailliert das spektroskopische Verhalten dieser Verbindungen; die  $\text{C}=\text{O}$  (stretching) Bande liegt bei  $1645 - 1618 \text{ cm}^{-1}$ . Die ungewöhnlich starken  $n - \pi$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) Übergänge erfolgen bei Acylsilanen im Bereich von  $370 - 385 \text{ nm}$ . Verbunden mit der starken  $n - \pi$  Absorption ist ein interessantes

photochemisches Verhalten zu beobachten.

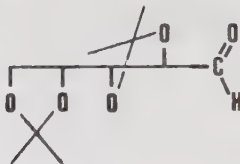
Bei der Hydrolyse der  $\alpha$ -Silylketone ( s.S. 48 ) findet man den ungewöhnlichen Fall eines Acylanions als austretende Gruppe.

Aber nicht nur für die siliciumorganische Chemie hat diese Acylierungsmethode inzwischen Bedeutung erlangt, sondern sie wird auch in der präparativen Kohlenhydratchemie geschätzt, da sie dort zur Einführung einer Aldehydgruppe die Vinylierung mit anschließender Ozonolyse überflüssig macht; viele wertvolle Beispiele liefern dazu Paulsen et al. <sup>52)</sup>.

Da die Dithianmethode es erstmals ermöglichte, präparativ wertvolle metallorganische Kohlenhydratverbindungen zu erhalten, war es von besonderem Reiz, diese Methode, die bisher sowohl in der siliciumorganischen als auch in der Kohlenhydratchemie einen festen Platz eingenommen hat, daraufhin zu überprüfen, ob sie zur Darstellung solcher Verbindungen geeignet sei, die beide thematischen Gebiete gemeinsam verknüpfen.

Von den drei Methoden, nach denen wir vorgehen, bestand die erste darin, daß 2-Trimethylsilyl-1.3-dithian <sup>50)</sup> mit Butyl-lithium lithiiert wurde und in dieser Form als nukleophiles Agens verwendbar wurde. Bei der zweiten gingen wir von monosubstituierten Dithianverbindungen aus, deren

Substituenten bereits geschützte Kohlenhydratketten enthielten und die nach der Lithiierung im zweiten Schritt erst mit der Trimethylsilylgruppe verknüpft werden sollten. Bei der letzten wollten wir die Alkoholgruppen der Zielverbindung erst zum Schluß aus einer Alkenstufe bilden.

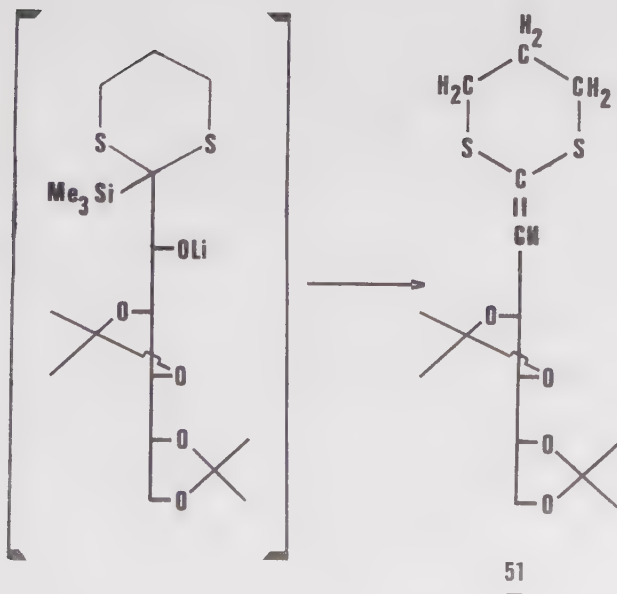
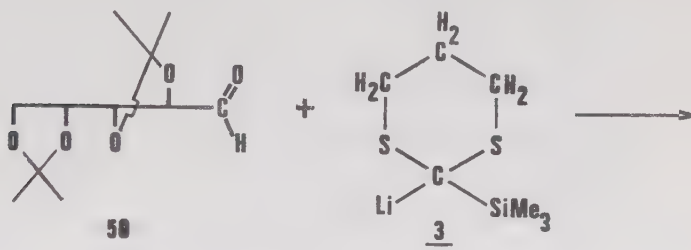


50

Als erstes wählten wir 2.3-4.5-Di-O-isopropyliden-D-arabinose (50)<sup>53)</sup>, ein offenkettiges Kohlenhydrat mit freier Aldehydgruppe, deren besonderer Wert im Rahmen dieser Arbeit darin lag, daß sie bei der Kettenverlängerung um ein C-Atom als Stammverbindung für die beiden epimeren Monosacchararide D-Glucose und D-Mannose fungiert.

Bei der Umsetzung von 50 mit Lithiumorganylen fanden Paulsen et al.<sup>54)</sup>, daß es wichtig sei, die entsprechend vorgekühlte Lösung der Lithiumverbindung in die Lösung von 50 einzutropfen. Überschüssiges Lithiumalkyl führe auch bei tiefen Temperaturen zur Selbstkondensation und Umlagerung von 50, was uns aber nicht unbedingt einsichtig scheint. Ob wir aber

nun nach der vorgeschlagenen Arbeitsweise oder invers vorgehen, stets bekamen wir nicht das Silyldithiankohlenhydrat, sondern das durch Abspaltung der Silylgruppe verbleibende Olefin 51:



Diese Olefinierung tritt bereits bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ein, wie durch gaschromatographische Untersuchungen mit der gekühlten Reaktionsmischung erkannt werden mußte. In 51 war weder mittels NMR- noch MS - Analyse die Silylgruppe nachweisbar. Deshalb wurde 51 nicht in Substanz isoliert.

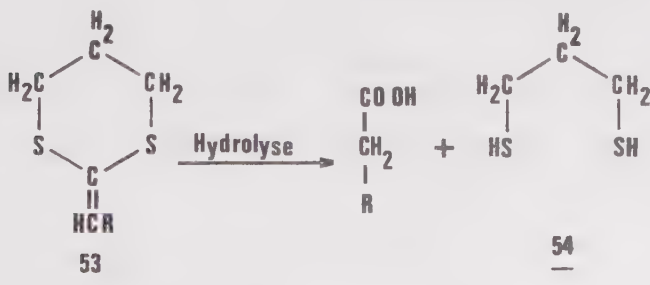
Diese Eliminierung von  $\beta$ -Hydroxysilanen wurde als Reaktionstyp eingehender von Peterson untersucht <sup>55)</sup>. Es handelt sich hierbei um eine Carbonyl-olefinierungsreaktion, die z.B. mit der Wittig-Reaktion vergleichbar ist. Peterson betrachtet die unter dem Aspekt der "leaving group" als gut zu bezeichnende Wanderungstendenz der Silylgruppe in  $\beta$ -Alkoxiden vom Standpunkt der effektiven Elektronendichte am Sauerstoff aus. So fand er, daß Alkoholate des Typs  $\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OMgX}$  unter milden Bedingungen beständig sind, unter denen sich die Natrium- und noch in viel stärkerem Maße die Kaliumalkoholate bereits vollständig umlagern.

Das entsprechende Verhalten von Lithiumalkoholaten wurde in diesen Untersuchungen nur bis  $0^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Deshalb hielten wir es für nicht unwahrscheinlich, daß diese ausgeprägte Eliminierungstendenz durch Senken der Arbeitstemperatur auf  $-78^{\circ}\text{C}$  soweit abgeschwächt werden könnte, daß durch anschließende schnelle und schonende Hydrolyse der Lithiumsalze die gewünschten Verbindungen dargestellt werden könnten. Wir fanden, daß auch unter diesen Bedingungen ausschließlich

Olefinierung auftritt.

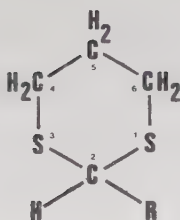
Deshalb wurde im weiteren versucht, das lithiierte Silyl-dithian umzumetallisieren. Seebach <sup>49)</sup> schreibt zwar von Mg-, Cd-, Zn- usw. metallorganischen Dithianverbindungen, ohne jedoch auf deren Darstellung einzugehen. So setzten wir unsere Hoffnung darauf, nach Lithium-Magnesiumaustausch am Dithian eine grignardanaloge Umsetzung erzielen zu können, da sich in den bisherigen Synthesen die Magnesiumalkoholate der Silylverbindungen als beständig erwiesen hatten. Eine Umsetzung von 2-Lithium-1.3-dithian mit überschüssigem wasserfreien Magnesiumchlorid in Tetrahydrofuran brachte aber auch kein anderes Ergebnis als die Olefinierung.

Der besondere Wert dieser Reaktion liegt darin, daß das unter denkbar milden Reaktionsbedingungen gebildete Thioketenderivat 53 hydrolytisch in eine Carbonsäure überführt werden kann <sup>49)</sup>. Dabei handelt es sich um eine Carbonylolefinierungsreaktion, die sonst z.B. mit der Wittig Reaktion <sup>56)</sup> in dieser Weise nicht durchführbar ist.



Leider war es uns nicht möglich, diese Art des Kohlenhydrataufbaus unter Kettenverlängerung um eine Acetylgruppe weiter zu verfolgen. Sie ist bis jetzt unseres Wissens in der Kohlenhydratchemie noch nicht methodisch untersucht. Da unser Ziel weiter die Bildung C-silylierter Kohlenhydrate bleiben sollte, änderten wir im folgenden die Reihenfolge, in der die Silylgruppe und die Kohlenhydratkette mit dem Dithianrest verknüpft wurden, dergestalt, daß der Dithianring erst im zweiten Schritt silyliert wurde - bereits vorher also eine Kohlenhydratkette besaß.

Im einzelnen untersuchten wir dazu eine Reihe von Dithianverbindungen, die am Kohlenstoffatom 2 des Dithians ein oder mehrwertige Alkohole oder eine Vinylgruppe trugen. Einen Überblick vermittelt Tabelle 1 :

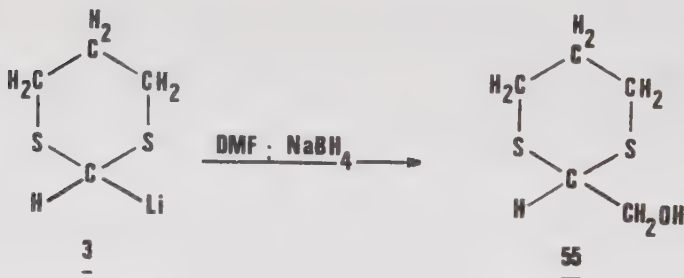


Tab. 1

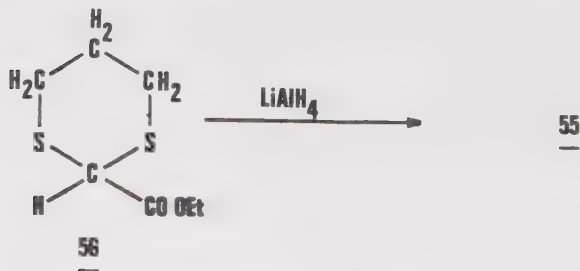
| R                                          | Verbindung                                        | Nr. |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----|
| CH <sub>2</sub> OH                         | 1.3-Dithian-2-methanol                            | 55  |
| COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>           | 1.3-Dithian-2-carbonsäureethyl-<br>ester          | 56  |
| CH <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub>         | 1.3-Dithian-2-methyl-trimethyl-<br>silylether     | 60  |
| (CHOH) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH     | " -2-L-erythrit                                   | 64  |
| (CHOTMS) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OTMS | " -2-(tetrakis-(O-trimethylsilyl)-<br>L-erythrit) | 66  |
| (CHOH) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH     | " -2-D-lyxit                                      | 62  |
| (CHOTMS) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OTMS | " -2-(pentakis-(O-trimethylsilyl)-<br>D-lyxit)    | 65  |
| CH=CH <sub>2</sub>                         | 2-Vinyl-1.3-dithian                               | 67  |

Wir begannen die Reihe unserer Versuche mit dem Grundkörper dieser Stoffklasse, dem 1.3-Dithian-2-methanol (55). Es handelt sich dabei um eine verkappte Form des Glykoaldehyds, des einfachsten Hydroxyaldehyds. 55 wurde bereits in der Literatur 57) als Ausgangsmaterial von besonderem Wert beschrieben.

Jones et al. benötigen von 1.3-Dithian ausgehend drei Stufen zu 55 :



Wir gelangten in einer Stufe durch Reduktion von käuflichem 1.3-Dithian-2-carbonsäureethylester (56) mit Lithiumalanat zu 55 :



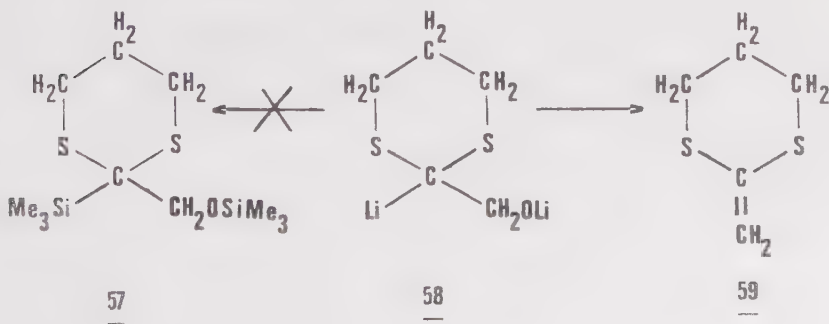
Unser Verfahren ist darüber hinaus ökonomischer, was bei den hohen Kosten der Dithianverbindungen nicht ohne Bedeutung ist.

55 wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals analysenrein dargestellt.

1.3-Dithian-2-methanol (55) wird als Gummi beschrieben <sup>58)</sup>. Das von uns dargestellte Produkt wurde nach der Destillation als farblose Flüssigkeit erhalten, die nach kurzer Zeit kristallisierte. Es weist einen Schmelzpunkt von 36°C auf. Die spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit der Struktur von 55.

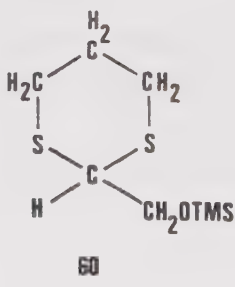
55 ist eine stabile Verbindung. Nach mehrmonatigem Aufbewahren im geschlossenen Gefäß stellten wir keine Veränderung fest. Nach Umsetzung mit Butyl-Lithium konnten wir 55 unzersetzt im Reaktionsgemisch nachweisen. Die Olefinierungstendenz ist unter diesen Bedingungen demnach sehr gering. Der große Wert von 55 liegt darin, daß es nach der Lithiierung und Addition an eine Carbonylgruppe die Bildung einer Dihydroxyacetonekette zur Folge hat, wenn die Propandithiolmaskierung der Ketogruppe abgespalten wurde.

55 lieferte nach Lithiierung und Reaktion mit Chlortrimethylsilan unter allen angewendeten Versuchsbedingungen das bekannte, aber auf anderem Weg dargestellte Thioketon 59 <sup>59)</sup>:



Wir fanden in anderen Versuchen, daß 58 in Abwesenheit von Chlortrimethylsilan praktisch keine Olefinierung zeigte.

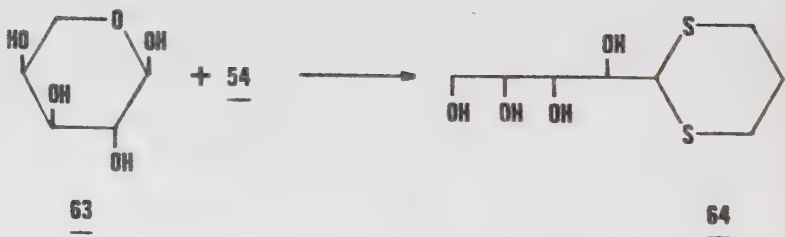
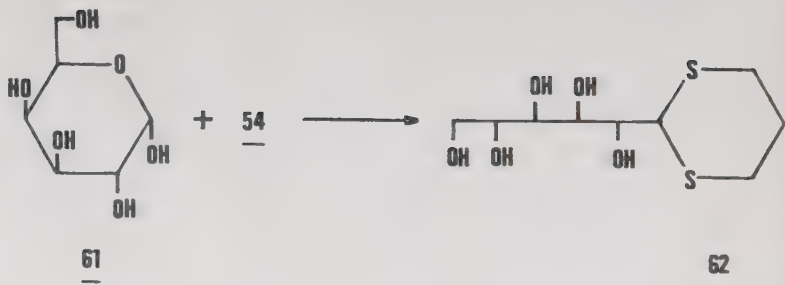
Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität des Dithianylcarbanions und des dazugehörigen Alkoholats gegenüber elektrophilen Agenzien ist die bevorzugte C-Silylierung vor der O-Silylierung zu erwarten. In dieser Stufe haben wir es dann mit einem zur Silylgruppe  $\beta$ -ständigem Lithiumalkoholat zu tun, das mit der Abspaltung von Lithiumsilanolat der Peterson-Reaktion <sup>55)</sup> folgt. Wir nahmen an, daß die Abspaltung des Silanolats neben einem Synchronprozess durch Wanderung der Silylgruppe an das Alkoholatanion abläuft, und daß die Abspaltung des Silanolats dann in einem Folgeschritt erfolgt. Um das zu verhindern, verbanden wir in einem weiteren Versuch von vornherein den Alkohol mit der Silylgruppe zu dem Silyl-ether 60 :



Tatsächlich fanden wir in geringem Maße bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte mittels der GC-MS-Analyse eine neue Verbindung. Ihr Massenspektrum machte das Vorliegen der von uns gewünschten C,O-Bis-silyl-Verbindung wahrscheinlich. Die Isolierung dieser Verbindung erwies sich jedoch als unangemessen aufwendig, so daß wir es bei diesem orientierenden Versuch belassen mußten.

Im folgenden beschreiben wir die Darstellung von zwei unbekannten, mehrwertigen Dithianylalkoholen. Bislang hatten wir unsere Reaktion immer mit einem cyclischen Dithianderivat durchgeführt. Da 1.3-Propandithiol (54) in einheitlicher Reaktion mit Aldehyden und Acetalen unter Ringbildung reagiert, setzten wir als Vertreter höherer Hydroxyaldehyde L=Arabinose sowie eine freie Hexose, D-Galaktose, mit ihr um.

Wir fanden, daß dieses Dimercaptoreagenz auch mit den in Halbacetalform vorliegenden Kohlenhydraten reagiert. Wir erhielten mit guten Ausbeuten aus Arabinose (63) 1.3-Dithian-2-L-erythrit (64) und entsprechend 1.3-Dithian-3-D-lyxit (62) aus Galaktose (61).

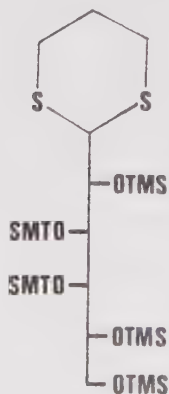


Beide sind farblose kristalline Substanzen mit Schmelzpunkten von 149°C (**62**) und 154°C (**64**). Kohlenhydratverbindungen dieser Art sind relativ selten, da ihre Schutzgruppenabspaltung als zu schwierig angesehen wurde <sup>60)</sup>.

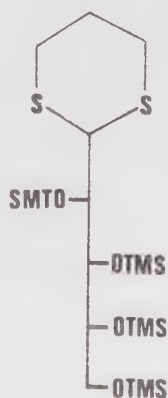
Uns stehen inzwischen jedoch eine Vielzahl von Methoden der (Rück)Gewinnung der Carbonylverbindungen zur Verfügung <sup>49)</sup>, so daß diese Stoffklasse eine wachsende Bedeutung erfahren wird. Denn in lithiiierter Form können sie nukleophil an

andere Substanzen addiert werden. Dabei scheint die Annahme berechtigt, daß sie die biokompatiblen Eigenschaften der Kohlenhydrate auf "unnatürliche" Stoffe übertragen können.

Die Alkohole 62 und 64 wurden durch Kochen mit Chlortrimethylsilan/Hexamethyldisilazan in mehrtätiger Reaktion in die Silylether 65 bzw. 66 umgewandelt. Dabei widersetzte sich 62 einer durchgreifenden Silylierung, nur 64 ließ sich vollständig silylieren zu analysenreinem 1.3-Dithian-2-(tetrakis-O-trimethylsilyl)-L-erythrit (66). 62 lieferte auch nach mehrfach wiederholten Versuchen keinen reinen, vollständig silylierten 1.3-Dithian-2-(pentakis-O-trimethylsilyl)-D-lyxit (65). 66 ist kristallin und weist einen Schmelzpunkt von 56°C auf.

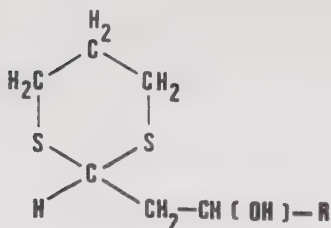


65



66

Nach unseren Erfahrungen mit diesen Verbindungen kommen wir zu dem Schluß, daß hier nur solche Kohlenhydrate Aussicht auf Erfolg bieten, die aufgrund ihrer Struktur in der aufgeführten Weise nicht olefiniert werden können. Hier sind die 2-Desoxy-Kohlenhydrate zu nennen. Sie bilden mit Dimercaptopropan (54) Zuckeralkohole der Form

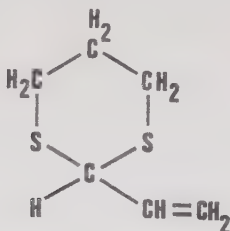


R = H oder Alkyl

Die 2-Desoxy-zucker sind gut zugänglich und auch von größerer Bedeutung, wie am Beispiel der Desoxy-Ribose bereits erwähnt wurde.

In allen untersuchten Fällen stellten wir das Vorherrschen der Olefinierung fest. Deshalb wollten wir in einer abermaligen Variante die Alkoholgruppe der Dithianseitenkette erst nach der C-Silylierung im letzten Schritt einführen. Eine Möglichkeit zu diesem Weg sahen wir im 2-Vinyl-1.3-dithian (67).

Seebach erwähnt es unter "Unveröffentlichten Versuchen" 49), ohne nähere Angaben der Darstellung oder seiner Eigenschaften zu machen.



67

Wir fanden, daß 67 nicht aus dem freien ungesättigten Aldehyd Acrolein zugänglich ist, sondern nur aus dem Acroleindiethylacetal (1.1-Diethoxypropen(2)), das wir bereits für andere Zwecke (s.S.11, 33) verwandt hatten. 67 blieb in unseren Versuchen nach der Stabilisierung mit Hydrochinon in Lösung monomer. So konnten wir ein NMR-Spektrum von 67 erhalten. Bei Versuchen, 67 durch Vakuumdestillation analysenrein zu gewinnen, bemerkten wir die außerordentlich große Polymerisationsbereitschaft von 67. Es erstarrte unmittelbar nach der Kondensation zu einem glas-klaren Gummi.

Versuche, gelöstes monomeres 67 am Kohlenstoffatom 2 des Dithianringes zu lithieren und anschließend zu silylieren,

zeigten die prinzipielle Durchführbarkeit der geplanten Reaktion bis hierhin. Allerdings war es uns nicht mehr möglich, diese Reaktion und besonders die geplante Hydroxylierung der Vinylgruppe im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit weiter zu untersuchen.

Wir beabsichtigten, 67 am Kohlenstoff 2 des Dithians mit der Silylgruppe zu verknüpfen, anschließend die Vinylgruppe zu hydroxylieren und zum Schluß die Dimercaptopropangruppe abzuspalten, um so zu Silylketoalkoholen zu gelangen.

Auf drei Wegen haben wir versucht, die Silylgruppe mit einem Alkoholrest gemeinsam über eine "Dithianbrücke" zu verbinden:

- a) an bereits silyliertes Dithian sollte ein Alkoholrest (Arabit) gebunden werden. Wegen der auftretenden Olefinierung wurden
- b) verschiedene Dithianalkohole dargestellt, die erst in einer weiteren Reaktion mit der Silylgruppe verknüpft werden wollten. Die gleiche Olefinierung war zu beobachten. In einer dritten Syntheseabwandlung
- c) wollten wir ein Didesoxy-Dithianderivat silylieren und die Alkoholgruppen im letzten Schritt einführen.

Nach unseren Erfahrungen können wir sagen, daß die Dithianmethode in den Fällen nicht benutzbar ist, in denen eine Silylabspaltung (Peterson-Reaktion) möglich ist. Dagegen halten wir den erfolgreichen Einsatz von 2-Desoxy-Kohlenhydraten für möglich.

### C. Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden in einem Schmelzpunktapparat der Fa. Büchi (nach Dr. Tottoli) bestimmt, sie sind nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen führte die Fa. A. Bernhardt, 5251 Elbach aus.

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer IR-Gitterspektrometer F 521, und die NMR-Daten mit dem Varian A 60 - A Kernresonanzspektrometer ermittelt (innerer Standard = Tetramethylsilan). Zur Aufnahme der Massenspektren stand ein Varian MAT CH 5-Gerät zur Verfügung, das mit einem Hewlett-Packard 5750-Gaschromatographen gekoppelt war.

Die gaschromatographischen Untersuchungen führten wir mit Geräten des Typs 5700 A der Fa. Hewlett-Packard, 7030 Böblingen, durch. Als flüssige Phase verwendeten wir OV-17 3%ig auf Chromosorb W (AW - DMCS), 80-100 mesh.

1. Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid (11)  
wurde nach L. Birkofer und A. Ritter gewonnen <sup>2)</sup>.
2. 3-Desoxy-3-trimethylsilylglycerinaldehyd-diethyl-  
acetal (13)

In einem mit Stickstoff gefüllten Kolben wurde zu 115 ml einer 0.89 M Lösung von Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid (1) in absol. THF bei  $-50^{\circ}\text{C}$  im Verlauf einer Stunde eine Lösung von 13.2 g (0.1 mol) Diethoxyacetaldehyd (12) in 87 ml absol. THF getropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch eine Stunde bei gleicher Temperatur gerührt und anschließend die Mischung auf ein Gemenge von 4 g Eis und 10 g Ammoniumchlorid gegossen. Die organische Phase wurde nach kräftigem Rühren abdekandiert, der Rückstand zweimal mit je 50 ml Essigester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 30 min. mit  $\text{CaSO}_4$  getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer bei  $45^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur zur Trockene eingeengt.

Ausb.: 11.5 g (52.0 mmol, 52%), Sdp.  $55^{\circ}\text{C}/0.7\text{ Torr}$ ,

$n_{\text{D}}^{28}$  1.4291

|                                                         |      |   |       |   |       |    |       |
|---------------------------------------------------------|------|---|-------|---|-------|----|-------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}$ (220.4) | Ber. | C | 54.04 | H | 10.98 | Si | 12.74 |
|                                                         | Gef. | C | 53.94 | H | 10.32 | Si | 12.30 |

IR( $\text{CCl}_4$ ): 3588 (OH), 2972 (CH), 1239, 1060, 850 u.  
830  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SiMe}_3$ );

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ) :  $\delta$  = 0.02 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.72 (d,  $J_{1,2}$  =  
4.5 Hz, 1-H), 2.74 (s, OH);

MS(20 eV): m/e = 220 (0%,  $\text{M}^+$ ), 115 (5.5%), 103 (100%),  
75 (30%).

3. 3-Trimethylsilyl-2-hydroxy-2-methyl-1.1-dimethoxy-  
propan (19)

Aus 2.64 g (110 mmol) Magnesiumspänen und 13.42 g (110 mmol) Siliconeopentylchlorid (11) wurde in 100 ml absol. THF Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid (1) gewonnen. Die Lösung von 1 wurde auf  $-30^\circ$  gekühlt und tropfenweise im Verlauf einer Stunde mit einer Lösung von 11.8 g (100 mmol) Methylglyoxal (18) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch eine Stunde bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt und danach auf ein Gemenge von 4 g Eis und 10 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gegeben und gerührt, anschließend die klare organische Phase abgezogen, der Rückstand mit zweimal je 50 ml Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{CaSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Vakuumdestillation ergab analysenreines 19.

Ausb.: 12.6 g (61 mmol, 61%), Sdp. 56.1°C/0.4 Torr

$n_D^{25}$  1.4338

C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>Si (206.4)      Ber.   C 52.33   H 10.74   Si 13.61

                         Gef.   C 52.34   H 10.72   Si 13.59

IR(Film): 2945    (CH),    2825    (OCH<sub>3</sub>),  
                 1239, 1068, 855 u. 830 cm<sup>-1</sup> (SiMe<sub>3</sub>);

<sup>1</sup>H-NMR(CCl<sub>4</sub>): δ = 0.02 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.90 (s, 2-H),  
                 1.14 (s, C-CH<sub>3</sub>), 2.05 (s, OH),  
                 3.84 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 1-H);

MS(70 eV): m/e=206 (0%, M<sup>+</sup>), 131 (50%), 115 (32%), 85 (65%),  
                 75 (36%), 73 (100%).

4.    1-Trimethylsilyl-2-hydroxy-2-methylbutanon(3) (21)

8.6 g (100 mmol) Diacetyl (20), gelöst in 100 ml absol. THF wurden zu 115 ml einer -50°C kalten 0.89 N Lösung von Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid (1) in absol. THF im Verlauf einer Stunde so zugegeben, daß die gelbgrüne Färbung durch 20 verschwunden war, bevor der nächste Tropfen zugegeben wurde. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und die Mischung auf 0°C erwärmen gelassen, darauf mit 4 g Eis und 10 g NH<sub>4</sub>Cl hydrolysiert und die wässrige Phase zweimal mit je 50 ml Essigsäuremethylester ausgeschüttelt.

Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{CaSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Vakuumdestillation lieferte analysenreines 21.

Ausb.: 8.4 g (47 mmol, 47%), Sdp.  $51.0^\circ\text{C}/0.05$  Torr

$n_D^{25}$  1.4361

|                                              |         |      |   |       |   |       |    |       |
|----------------------------------------------|---------|------|---|-------|---|-------|----|-------|
| $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ | (174.3) | Ber. | C | 55.02 | H | 10.40 | Si | 16.12 |
|                                              |         | Gef. | C | 55.01 | H | 10.38 | Si | 16.30 |

IR(Film): 3470 (OH), 2945 (CH), 1700 (C=O),  
1345 (CO-CH<sub>3</sub>), 1240, 1068 u.  $830\text{ cm}^{-1}$  (SiMe<sub>3</sub>);

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ :  $\delta$  = 0.02 (s, SiMe<sub>3</sub>), 1.06 (s, 2-H),  
1.34 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 4-H);

MS(70 eV) :  $m/e$  = 174 (0%,  $\text{M}^+$ ), 159 (25%,  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ),  
131 (65%), 115 (70%), 73 (100%).

5. 1-C-Trimethylsilylmethyl-2.3,5.6-di-O-isopropyliden-  
D-mannit (23)

230 ml einer  $0^\circ\text{C}$  kalten 0.89 N Lösung von Siliconeopentylmagnesiumchlorid (1) (200 mmol) wurden mit einer Lösung von 26.0g (0.1 mol) 2.3-5.6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-mannofuranose (22) in 100 ml absol. THF versetzt und im Verlauf einer Stunde zum leichten Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 ml 50%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert, die wässrige

Phase zweimal mit 100 ml Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit  $\text{CaSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Kristalle von 23 wurden aus Aceton oder Petrolether (40/60) umkristallisiert.

Ausb.: 19.2 g ( 55 mmol, 55%), Schmp.  $83^\circ\text{C}$ .

|                                                         |      |   |       |   |      |    |      |
|---------------------------------------------------------|------|---|-------|---|------|----|------|
| $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Si}$ (348.4) | Ber. | C | 55.14 | H | 9.26 | Si | 8.06 |
|                                                         | Gef. | C | 55.31 | H | 8.83 | Si | 8.08 |

IR(KBr): 3465 u. 3420 (OH), 2975 u. 2945 (CH),  
1365 u. 1358 ( $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ ), 1240, 1060, 850 u. 820  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SiMe}_3$ ),

$^1\text{H-NMR}(\text{Aceton-}d_6)$  :  $\delta$  = 0.09 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.03 (d,  $J_{1,2} = 4$  Hz,  $\text{Si-CH}_2$ ), 1.25 u. 1.50 (d,d,  $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ ),

MS(70 eV):  $m/e$  = 348 (% ,  $\text{M}^+$ ), 333 (6.8%,  $[\text{M-CH}_3]^+$ ),  
101 (65%), 73 (100%), 59 (76%).

6. 6-C-Trimethylsilylmethyl-1.2,3.4-di-o-isopropyliden- $\alpha$ -D-Galaktose (26)

Zu 115 ml einer 0.89 N Lösung von Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid (1) (100 mmol) wurden in Schutzgasatmosphäre bei  $-50^\circ\text{C}$  im Verlauf einer Stunde eine Lösung von 25.8 g (0.1 mol) 1.2,3.4-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-

galakto-hexodialdo-1.5-pyranoße (25) in 100 ml absol. THF getropft. Nach Entfernen des Kältebades wurde über Nacht die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen gelassen, mit 4 g Eis und 10 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hydrolysiert und zweimal mit 50 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{CaSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Für die Analyse wurde 1 g 26 über eine Säule (30 x 1 cm), gefüllt mit Kieselgel 10-40  $\mu$  (Merck), mit Benzol/Methanol, 95:5 (v/v) als Laufmittel chromatographiert. Die kohlenhydrathaltigen Fraktionen wurden vereinigt und im Vakuum vom Laufmittel bereit.

Ausb. = 600 mg, 60%.

Ausb.: 22.5 g (65 mmol, 65%),

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Si}$  (346.5) Ber. C 55.46 H 8.73

Gef. C 55.57 H 8.75

IR(Film): 3510 (OH), 2975 (CH), 1372 u. 1362

( $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ ), 1237, 1055, 850 u. 825  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SiMe}_3$ ),

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  :  $\delta$  = 0.27 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.9-1.3 (d,d,  $\text{Si-CH}_2$ ),  
1.56 (d,  $J$  = 1.5 Hz,  $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ ),  
1.69 (d,  $J$  = 3 Hz,  $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ ), 2.75 (s,  
 $\text{C-6-OH}$ ), 5.78 (d,  $J_{1,2}$  = 6 Hz, 1-H).

7. 6-Desoxy-6-trimethylsilyl-1.2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (30) und 6-Desoxy-6-trimethylsilyl-1.2-O-isopropyliden- $\beta$ -L-idofuranose (29)

230 ml einer 0.89 N Lösung von Siliconeopentylmagnesiumchlorid (1) (0.2 mol) wurden unter Schutzgasatmosphäre auf  $-50^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Unter Rühren wurde im Verlauf einer Stunde eine Lösung von 18.8 g (100 mmol) 1.2-O-Isopropyliden- $\alpha$ -D-xylopento-dialdo-1.4-furanose (28) in 100 ml absol. THF zugetropft und anschließend das Kältebad entfernt und die Mischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Hydrolysiert wurde mit 4 g Eis und 10 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Die organische Phase wurde abgegossen, die wässrige Phase zweimal mit 50 ml  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit  $\text{CaSO}_4$  getrocknet und mit dem Rotationsverdampfer eingeeengt. 29 und 30 fallen in Form klebriger Kristalle an. Zur Analyse wurde 1 g des Diastereomeren-Gemisches wie unter 6. beschrieben, gereinigt. Ausb. = 810 mg (81%). Rohausb.: 18.8 g ( 68 mmol, 68%);

|                                                         |      |   |       |   |      |    |       |
|---------------------------------------------------------|------|---|-------|---|------|----|-------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{Si}$ (276.2) | Ber. | C | 52.17 | H | 8.69 | Si | 10.17 |
|                                                         | Gef. | C | 52.15 | H | 8.80 | Si | 10.18 |

IR(Film): 3390 (breit, OH), 2942 (CH),  
1372 u. 1362 ( $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ ),  
1238, 1062, 845 u.  $825\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SiMe}_3$ );

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$ :  $\delta = 0.24$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.17 (d,  $J_{5,6} = 8$  Hz,  $\text{Si-CH}_2$ ), 1.57 (d,  $J = 10$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ ), 6.15 (d,  $J_{1,2} = 4$  Hz, 1-H),

MS(70 eV):  $m/e = 276$  (0%,  $\text{M}^+$ ), 75 (85%), 73 (100%).

8.  $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{CH}$  35:

In Abwandlung von der Vorschrift H.Pasedach et al.<sup>36)</sup> wurde Natriumacetylid folgenderweise dargestellt:

In einem 2-l-Kolben werden 230 g Natrium in 1 l Xylol auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt, bis alles Natrium gemolzen ist. Nachdem 0.5-1% Aluminiumstearat (bez. auf Na) zugefügt ist, wird mit einem hohtourigen Dispergierer (Tornado; Ultra-Turrax, 20.000 Upm) eine hellgraue Na-Suspension erzeugt, die Heizung entfernt und beim Absinken der Innentemperatur auf  $97^\circ\text{C}$  der Dispergierer abgeschaltet, die Mischung unter langsamem magnetischem Rühren bis auf ca.  $50^\circ\text{C}$  abkühlen gelassen und in einen 6-l-Kolben mit 3 l absol. THF gegeben. Dieser Kolben ist mit KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr, Innenthermometer und Rückflußkühler ausgestattet. Bei  $45^\circ\text{C}$  Innentemperatur wird so stark Acetylen eingeleitet, daß die Temperatur unter  $50^\circ\text{C}$  gehalten werden kann. Die Mischung verfärbt sich anfänglich schokoladenbraun, wird in dem Maße, wie die Acetylidbildung fortschreitet, heller

und ist am Ende nach ca. 3 Stunden rein weiß. Die Temperatur fällt dann ab. Unter äußerer Erwärmung wird noch 1 Stunde weiter Acetylen eingeleitet. Das  $\text{Na-C}\equiv\text{CH}$  wird in einer Drucknutsche oder am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Zur Umsetzung mit  $\text{ClSiMe}_3$  ist das abgenutzte Acetylid ausreichend. 1 l Diethylen glykoldiethylether werden mit 5 % überschüssigem  $\text{ClSiMe}_3$  versetzt, unter Temperaturkontrolle gibt man bei mech. Rühren 480 g ( 10 mol )  $\text{Na-C}\equiv\text{CH}$  portionsweise zu. Die Temperatur kann dabei bis  $50^\circ\text{C}$  gehalten werden. Die Reaktion läßt sich einfach verfolgen, indem man einen Tropfen der Mischung auf feuchtes pH-Papier gibt - solange noch  $\text{Na-C}\equiv\text{CH}$  vorhanden ist, stellt man eine alkalische Reaktion fest. Die Zugabe erfolgt in einem Zeitraum von ca. 2 Stunden, man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Zur Entfernung restlichen Chlorsilans erhitzt man 30 min. mit Na-Acetat (wasserfrei) und destilliert das Silylacetylen (Sdp.  $57^\circ\text{C}$ ) aus dem gerührten Gemisch ab. Anschließend wird über eine Füllkörperkolonne fraktioniert.

Die Umsetzung erfolgt zu über 80%, bezogen auf umgesetztes Natrium.

9. 4-Trimethylsilyl-2-hydroxy-1.1-diethoxybutin(3) (36)

9.8 g (0.1 mol) Trimethylsilylacetylen (35) wurden in 50 ml absol. THF gelöst und in Schutzgasatmosphäre mit soviel Ethylmagnesiumbromid-Lösung in THF tropfenweise versetzt, bis die Ethanentwicklung aufhörte. Die Innentemperatur wurde durch Kühlung konstant gehalten. Die Lösung von Trimethylsilylethynylmagnesiumbromid (2) wurde auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlt und im Verlauf einer Stunde mit einer Lösung von 13.2 (0.1 mol) Diethoxyethanal (12) in 100 ml absol. THF versetzt, danach noch eine Stunde bei gleicher Temperatur gerührt und auf ein Gemenge von 4 g Eis und 10 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gegossen. Die organische Phase wurde abdekantiert, die wässrige Phase zweimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{CaSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt.

Ausb.: 14.5 g (63 mmol, 63%);  $n_{\text{D}}^{25}$  1.4453

|                                                 |         |      |   |       |   |      |    |       |
|-------------------------------------------------|---------|------|---|-------|---|------|----|-------|
| $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Si}$ | (230.4) | Ber. | C | 57.34 | H | 9.63 | Si | 12.19 |
|                                                 |         | Gef. | C | 57.21 | H | 9.59 | Si | 12.23 |

IR( $\text{CCl}_4$ ): 3570 (OH), 2965 u. 2880 ( $\text{SiMe}_3$ )  
2175  $\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ ,  $1060\text{ cm}^{-1}$  [ $\text{C}(\text{OEt})_2$ ],

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$  :  $\delta$  = 0.0 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.04 (tr,  $\text{C-CH}_3$ ),  
3.09 (s, OH), 3.45 (m,  $\text{O-CH}_2$ ), 3.58  
(m, 2-H), 4.10 (d,  $J_{1,2} = 5\text{ Hz}$ , 1-H),

MS(70 eV):  $m/e = 230$  (0%,  $M^+$ ), 103 (100%), 75 (68%),  
47 (95%).

10. 4-Trimethylsilyl-2-hydroxy-2-methyl-1.1-dimethoxy-  
butin(3) (37)

Nach der unter 9. angegebenen Vorschrift wurde aus 9.8 g  
(0.1 mol) Trimethylsilylacetylen und 11.8 g (0.1 mol)  
1.1-Dimethoxypropanon (18) in 100 ml absol. THF 37 als  
farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausb.: 13 g (60 mmol, 60%), Sdp.  $45.0^\circ\text{C}/0.1$  Torr,  
 $n_D^{25}$  1.4363,

|                                                         |      |   |       |   |      |    |       |
|---------------------------------------------------------|------|---|-------|---|------|----|-------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}$ (216.4) | Ber. | C | 55.51 | H | 9.22 | Si | 12.98 |
|                                                         | Gef. | C | 55.56 | H | 9.25 | Si | 13.07 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$  :  $\delta = 0.14$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.30 (s,  $\text{CH}_3$ ),  
2.73 (s, OH), 3.44 (s,  $\text{OCH}_3$ ),  
4.05 (s, 1-H),

IR(KBr): 3450 (OH), 2955 (CH), 2825 ( $\text{OCH}_3$ ), 2165 ( $\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ ),  
1240 u.  $830\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SiMe}_3$ ).

11. 4-Trimethylsilyl-2-O-trimethylsilyl-2-methyl-1.1-  
dimethoxybutin(3) (38)

2.2 g (10.0 mmol) 4-Trimethylsilyl-2-hydroxy-2-methyl-

1.1-dimethoxybutin (37) wurden in einer Mischung von 5 ml Hexamethyldisilazan und 5 ml Chlortrimethylsilan vier Tage bei ca. 110°C unter Rückfluß gekocht, bis keine Ammoniakentwicklung mehr nachweisbar war. Die Umsetzung erfolgte quantitativ. Destillation im Vakuum lieferte 38 als klare, ölige Flüssigkeit.

Ausb.: 2.60 g (10 mmol, 100%), Sdp. 105°C/12 Torr,

|                     |         |      |   |       |   |      |    |       |
|---------------------|---------|------|---|-------|---|------|----|-------|
| $C_{13}H_{28}O_3Si$ | (288.5) | Ber. | C | 54.11 | H | 9.78 | Si | 19.47 |
|                     |         | Gef. | C | 54.16 | H | 9.76 | Si | 19.35 |

$^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ) :  $\delta$  = 0.19 (s, OTMS), 0.23 (s,  $SiMe_3$ ),  
1.40 (s, C- $CH_3$ ), 3.52 (s,  $OCH_3$ ),  
4.04 (s, 1-H),

MS(70 eV): m/e = 288 (0%,  $M^+$ ), 273 (3.5%),  $[M-CH_3]^+$ ,  
257 (4.5%),  $[-OCH_3]^+$ , 155 (18%),  
75 (100%), 73 (60%).

12. 1-Trimethylsilyl-3-hydroxy-3-methyl-pentin(1)-on(4) (39)

39 wurde analog 36 dargestellt. Die Reaktionstemperatur betrug -50°C. 9.8 g (0.1 mol) Trimethylsilylacetylen (35) wurden mit 9.46 g (0.11 mol) Diacetyl (20) umgesetzt.

Ausb.: 11.8 g (64 mmol, 64%),  $n_D^{25}$  1.4472

Sdp. 45.0°C/0.1 Torr,

$C_9H_{16}O_2Si$  (184.3) Ber. C 58.64 H 8.75 Si 15.24  
Gef. C 58.67 H 8.57 Si 15.36

MS(70 eV):  $m/e = 184$  (9.5%,  $M^+$ ), 141 (100%,  $[M-CH_3CO]^+$ ),  
101 (33%), 73 (24%),

$^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.16$  (s,  $SiMe_3$ ), 1.67 (s,  $C(O)-CH_3$ ),  
2.52 (s,  $CH_3$ ), 4.34 (s, OH).

13. 1.6-Bis-trimethylsilyl-3.4-dihydroxy-3.4-dimethyl-  
hexadiin(1.5) (40)

40 wurde analog 36 aus 29.4 g (0.3 mol) Trimethylsilyl-  
acetylen (35) und 8.6 g (0.1 mol) Diacetyl (20) dargestellt.  
Die Reaktionstemperatur betrug 0-10°C. Nach der Zugabe von  
2 wurde noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und  
anschließend 30 min. auf 40°C erwärmt.

Ausb.: 19.5 g (69 mmol, 69%), Sdp. 88°C/0.1 Torr,  
Schmp. 50-53°C,

$C_{14}H_{26}O_2Si_2$  (282.5) Ber. C 59.51 H 9.28 Si 19.88  
Gef. C 59.39 H 9.13 Si 19.89

$^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ) :  $\delta = 0.17$  (s,  $SiMe_3$ ), 1.50 u. 1.57  
(s,  $CH_3$ ), 2.70 (s, OH).

MS(70 eV):  $m/e = 282$  (0%,  $M^+$ ), 142 (34%), 75 (68%),  
73 (100%).

14. 1.5-Bis-Trimethylsilyl-3-hydroxy-3-diethoxymethyl-pentadiin(1.4) (42)

17.7 g (0.1 mol) Diethoxyessigsäureethylester (41) wurden in 100 ml absol. THF gelöst und zu einer Lösung von 2 in 200 ml absol. THF, die nach der bei 36 beschriebenen Weise aus 21.56 g (0.22 mol) Trimethylsilylacetylen (35) dargestellt worden war, im Verlauf von 30 min. getropft und anschließend 30 min. erhitzt, danach auf ein Gemenge von 12 g Eis und 30 g Ammoniumchlorid gegossen und weiter wie bei 36 beschrieben aufgearbeitet.

Ausb.: 22.2 g (68 mmol, 68%), Schmp. 60°C,

$C_{16}H_{30}O_3Si_2$  (326.6) Ber. C 58.84 H 9.26 Si 17.20  
Gef. C 58.99 H 9.20 Si 17.03

IR(KBr): 3400 (OH), 2960 (CH), 2165 ( $C\equiv C-SiMe_3$ ),  
1240 ( $SiMe_3$ ), 1060  $cm^{-1}$  [ $CH(OEt)_2$ ],

$^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.13 (s,  $SiMe_3$ ), 1.18 (tr., C- $CH_3$ ),  
3.58 (m,  $OCH_2-$ ),

MS(70 eV): m/e = 326 (0%,  $M^+$ ), 103 (100%, [ $CH(OEt)_2$ ] $^+$ ).

15. 1.1-Bis-C-trimethylsilylethynyl-D-sorbit (45)

46.6 g (0.1 mol) persilyliertes Gluconsäurelacton 43 wurden in 100 ml absol. THF gelöst und bei Raumtemperatur

in eine Lösung von 2 getropft, die durch Umgrignardierung von 21.56 g (0.22 mol) 35 nach dem bei 36 beschriebenen Weg erhalten wurde. Anschließend wurde 30 min. erhitzt, nach dem Abkühlen 50 ml Chlortrimethylsilan zugefügt und wieder 15 min. erwärmt. Die Mischung wurde am Rotationsverdampfer weitgehend eingengt und anschließend mit 150 ml 80%igem Methanol hydrolysiert. Beim Eindunsten der Lösung fiel 45 in Form klebriger Kristalle an. Es löst sich gut in polaren Lösungsmitteln und Wasser.

Ausb.: 11.7 g (31 mmol, 31%),

|                               |      |   |       |   |      |    |       |
|-------------------------------|------|---|-------|---|------|----|-------|
| $C_{16}H_{31}O_6Si_2$ (375.6) | Ber. | C | 51.16 | H | 8.03 | Si | 14.09 |
|                               | Gef. | C | 50.43 | H | 7.81 | Si | 13.90 |

IR(KBr): 3400 (OH), 2170 ( $C\equiv C-SiMe_3$ ), 860 u. 825  $cm^{-1}$  ( $SiMe_3$ ),

$^1H$ -NMR(DMF- $d_7$ ) :  $\delta$  = 0.17 (s,  $SiMe_3$ ), 3.75 (m, OH),  
4.45 (m, CH).

16. 1-C-Trimethylsilylethynyl-2.3-5.6-di-O-isopropyliden-D-mannit (47)

26.03 g (0.10 mol) 2.3,5.6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-mannofuranose (22) wurden in 100 ml absol. THF gelöst. Aus 21.56 g (0.22 mol) 35 wurde eine Lösung von 2 in 200 ml THF hergestellt, wie unter 9. beschrieben. Beide Lösungen

wurden zusammen im Verlauf einer Stunde zum leichten Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung entsprach der unter 5. aufgeführten Weise.

Ausb.: 22.6 g (63 mmol, 63%), Schmp. 113°C (aus Petrol-  
ether 40/60),

$C_{17}H_{30}O_6Si$  (358.5) Ber. C 56.95 H 8.43  
Gef. C 57.17 H 8.20

IR(KBr): 3330 (OH), 2975 (CH), 2172 ( $C\equiv C-SiMe_3$ ),  
1370 u. 1360 (d,  $CH_3-C-CH_3$ ), 1240 u. 750  $cm^{-1}$  ( $SiMe_3$ ),

$^1H$ -NMR(Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 0.17 (s,  $SiMe_3$ ), 1.28 u. 1.54  
(d,d, i-propyl),

MS(70 eV): m/e = 358 (0%,  $M^+$ ), 343 (10%,  $[M-CH_3]^+$ ),  
101 (63%), 73 (62%), 59 (100%), 43 (76%).

17. 1.3-Dithian-2-methanol (55)

82.12 g (0.50 mol) 1.3-Dithian-2-carbonsäure-ethylester (Fluka) (56) wurden in 500 ml absol. Ether gelöst und im Verlauf von 30 min. mit 60 g (  $\sim$  1.5 mol )  $LiAlH_4$  (Merck) versetzt und anschließend 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Hydrolyse erfolgte mit verd.  $H_2SO_4$ . Die wässrige Phase wurde mit 200 ml  $CH_2Cl_2$  ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen mit  $CaSO_4$  getrocknet. Nach

dem Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum wurde 55 durch Destillation rein erhalten.

Ausb.: 61.5 g (0.41 mol, 82%), Sdp. 86°C/0.1 Torr,  
Schmp. 36°C,

|                 |         |      |   |       |   |      |   |       |
|-----------------|---------|------|---|-------|---|------|---|-------|
| $C_5H_{10}OS_2$ | (150.2) | Ber. | C | 40.00 | H | 6.67 | S | 42.67 |
|                 |         | Gef. | C | 39.88 | H | 6.68 | S | 42.64 |

$^1H$ -NMR( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 2.07 (dd,  $J$  = 5 Hz, C-4-H), 2.88 (mc, S- $CH_2$ ), 3.54 (s, OH), 3.88 (s, 3-H), 3.91 ( $CH_2$ -O),

MS(70 eV):  $m/e$  = 150 (16.5 %,  $M^+$ ), 119 (100%,  $[M-CH_2OH]^+$ ), 41 (22%), 47 (17%).

18. O-Trimethylsilyl-1.3-Dithian-2-methanol (60)

4.5 g (30.0 mmol) 1.3-Dithian-2-methanol (55) wurde mit einer Mischung von 10 ml Chlortrimethylsilan und 10 ml Hexamethyldisilazan zum Sieden erhitzt, bis keine  $NH_3$  - Entwicklung mehr nachweisbar war. Destillation im Vakuum lieferte 60 als ölige Flüssigkeit.

Ausb.: 6.5 g (30.0 mmol, 100%), Sdp. 67.0°C/0.2 Torr,  
 $n_D^{25}$  1.5113

|                   |         |      |   |       |   |      |   |       |    |       |
|-------------------|---------|------|---|-------|---|------|---|-------|----|-------|
| $C_8H_{18}OS_2Si$ | (222.4) |      |   |       |   |      |   |       |    |       |
|                   |         | Ber. | C | 43.24 | H | 8.10 | S | 28.83 | Si | 12.61 |
|                   |         | Gef. | C | 43.10 | H | 7.96 | S | 28.90 | Si | 12.62 |

IR(CCl<sub>4</sub>): 1245 u. 830 cm<sup>-1</sup> (SiMe<sub>3</sub>),

<sup>1</sup>H-NMR(CCl<sub>4</sub>) : δ = 0.33 (OTMS), 2.20 (mc, 5-H),  
3.03 (mc, 4-H), 4.00 (mc, CH<sub>2</sub>OSi),

MS(70 eV): m/e = 222 (5%, M<sup>+</sup>), 133 (5%), 119 (100%),  
73 (28%), 59 (11%).

19. 1.3-Dithian-2-L-erythrit (64)

75.0 g (0.5 mol) L-Arabinose wurden in 75 ml konz. HCl bei 0°C unter Eiskühlung und mechanischem Rühren mit 59.50 g ( 0.5 mol ) 1.3-Dimercaptopropan versetzt. Mit lebhaftem Farbenspiel von gelb- rot-violett lief die Reaktion ab. Nach 12 Stunden wurde in Eiswasser gegossen, ausgefallenes 64 abgenutscht und aus Wasser umkristallisiert. Geruchsbelästigende Spuren von Dimercaptopropan wurden entfernt, indem man dem Wasser 5% Aceton zusetzte.

Ausb.: 91.50 g (0.38 mol, 76%), Schmp. 154°C, (aus H<sub>2</sub>O),

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (240.3) Ber. C 39.97 H 6.66 S 26.68

Gef. C 39.90 H 6.59 S 26.63

IR(KBr): 3250 (breit, OH), 2928 (CH), 910 (Dithianyl),

<sup>1</sup>H-NMR(CCl<sub>4</sub>): δ = 1.90 (m c, 5-H), 2.82 (mc, 4-H),  
4.12 (s, 3-H).

20. 1.3-Dithian-2-D-lyxit (62)

Analog zur vorstehend beschriebenen Darstellungsweise von 64 wurden 18.0 g (0.1 mol) D-Galaktose und 11.90 g (0.11 mol) 1.3-Dimercaptopropan in 18 ml HCl umgesetzt.

Ausb.: 19.7 (72 mmol, 72%), Schmp. 149°C,

$C_9H_{18}O_5S_2$  (270.4) Ber. C 39.98 H 6.70 S 23.72

Gef. C 39.89 H 6.61 S 23.65

IR(KBr): 3300 (breit, OH), 2930 (CH), 905  $cm^{-1}$  Dithianyl,

$^1H$ -NMR(DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 1.95 (mc, 5-H), 2.83 (mc, 4-H),  
4.17 (s, 3-H).

21. 1.3-Dithian-2-(tetrakis-O-trimethylsilyl)-D-erythrit (66)

4.8 g (20.0 mmol) 1.3-Dithian-2-L-erythrit (64) wurden 4 Stunden in einer Mischung von 5 ml Chlortrimethylsilan/ 5 ml Hexamethyldisilazan zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen im Vakuum fiel 66 kristallin an.

Ausb.: 10.6 g (20.0 mmol, 100%), Schmp. 56°C,

$C_{20}H_{48}O_4S_2Si_4$  (529.0)

Ber. C 45.40 H 9.14 S 12.12 Si 21.23

Gef. C 45.54 H 9.17 S 12.20 Si 21.11

IR(CCl<sub>4</sub>): 2940 (CH), 1235 cm<sup>-1</sup> (SiMe<sub>3</sub>),

MS(70 eV): m/e = 528 (0%, M<sup>+</sup>), 513 (2%, [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>),  
319 (25%), 233 (100%), 205 (42%).

#### D. Zusammenfassung

Die Synthese der bisher unbekannten C-silylierten Kohlenhydrate gelang nicht durch unmittelbare Silicium-Kohlenstoff-Verknüpfung. Wir erreichten jedoch unser Ziel, indem wir carbofunktionelle Silane an Hydroxyoxo- und Dioxoverbindungen addierten.

In systematischer Reihe wurden zunächst Grundkörper der aliphatischen 1.2-Dioxoverbindungen in z.T. geschützter Form mit Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid (1) umgesetzt. So konnten wir durch Addition von 1 an halbseitig geschütztes Glyoxal, der einfachsten Dioxoverbindung, erstmals den bedeutenden Grundkörper der Kohlenhydrate, den Glycerinaldehyd in Form von D,L-3-Desoxy-3-trimethylsilyl-glycerinaldehyd-diethylacetal (13) erhalten.

Ausgehend von der Stammverbindung der Ketoaldehyde, dem aldehydgeschützten Methylglyoxaldimethylacetal (18) stellten wir die ungeradkettige Triose 3-Trimethylsilyl-2-hydroxy-2-methyl-1.1-dimethoxypropan (19) dar. Dies eröffnet eine Möglichkeit, zu verzweigten Hydroxy-oxoverbindungen zu gelangen, einer Stoffklasse mit einigen wichtigen Vertretern unter den Naturstoffen.

Der Grundkörper der Diketone, Diacetyl (20) - lieferte mit 1 die schutzgruppenfreie C-silylierte Ketotetrose 4-Tri-

methylsilyl-3-hydroxy-3-methyl-butanon(2) (21).

Wir setzten 1 auch erfolgreich mit einer Hexose um, wobei wir erstmals einen C-silylierten Zuckeralkohol erhielten: und zwar aus 2,3,5,6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-mannofuranose (22) 1-C-Trimethylsilylmethyl-1,2,5,6-di-O-isopropyliden-D-mannit (23). Nachdem wir an dem Halbacetal (22) die Durchführbarkeit unseres Syntheseweges zeigen konnten, verwendeten wir im nächsten Beispiel eine Dialdohexose mit einer freien Aldehydgruppe, 1,2,3,4-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-galaktohexodialdo-1,5-pyranose (25), aus der durch Addition von 1 die C-silylierte Hexose, die 6-C-Trimethylsilylmethyl-1,2,3,4-di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-galaktopyranose (26) erstmals zugänglich wurde. Durch oxidativen Abbau gewannen wir aus der Monoacetonglucose 27 die Dialdoxylopentose 28, die mit 1 das partiell geschützte Diastereomerenpaar 6-Desoxy-6-trimethylsilyl-1,2-O-isopropyliden- $\beta$ -L-idofuranose (29) und die Silylglucose 6-Desoxy-6-trimethylsilyl-1,2-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-glucofuranose (30) lieferte.

Eine weitere Möglichkeit, zu C-silylierten Kohlenhydrat-abkömmlingen zu gelangen, sahen wir in der Einführung der Trimethylsilylethynylgruppe mittels 2. Die bisher bekannten Methoden zur Gewinnung von Trimethylsilylacetylen 35 wurden modifiziert, wobei wir erstmals Ausbeuten in Höhe von über 80% erreichten.

Die Addition des Trimethylsilylethynylrestes an das Glyoxalsemiacetal 12 in Form der Grignard-Verbindung 2 führte zu dem ungesättigten Tetrosederivat D,L-3.4-Didesoxy-4-trimethylsilyl-erythro-in-3-ose-diethylacetal (36). Mit 1.1-Dimethoxypropanon (18) und 2 konnten wir den C-silylierten Hydroxyaldehyd 4-Trimethylsilyl-2-hydroxy-2-methyl-1.1-dimethoxy-butin(3) (37) gewinnen. 37 ließ sich in den Trimethylsilylether 4-Trimethylsilyl-2-trimethylsiloxy- 2-methyl-1.1-dimethoxy-butin(3) (38) überführen. Aus Diacetyl erhielten wir das schutzgruppenfreie Hydroxyketon 1-Trimethylsilyl-3-hydroxy-3-methyl-pentin(1)-on(4) (39); unter veränderten Reaktionsbedingungen wurde das symmetrische Diol 1.6-Bis-trimethylsilyl-3.4-dihydroxy-3.4-dimethyl-hexadi-in(1.5) (40) mit guter Ausbeute zugänglich.

Als letzten Vertreter der 1.2-Dioxoverbindungen konnten wir erfolgreich eine geschützte Glyoxylsäure-Diethoxyessigsäure-ethylester (41) mit 2 umsetzen und erhielten den symmetrischen Hydroxyaldehyd 1.5-Bis-trimethylsilyl-3-diethoxymethyl-pentadi-in(1.4) (42).

Die Addition von 2 an persilyliertes Gluconsäurelacton (43) erbrachte den Hexit 1.1-Bis-trimethylsilylethynyl-D-sorbit (45). Die Diacetonmannose 46 und 2 ergaben mit guter Ausbeute den C-silylierten Zuckeralkohol 1-C-Tri-

methylsilylethynyl-2.3,5.6-di-O-isopropyliden-D-mannit  
(47) .

Im dritten Teil dieser Arbeit versuchten wir, die sowohl in der Siliciumorganischen - als auch Kohlenhydrat - Chemie vielversprechend eingeführte Dithianmethode auf ihre Verwendbarkeit für unsere Zwecke zu untersuchen. So war es uns möglich, das bisher nur als "Gummi" bekannte 1.3-Dithian-2-methanol (55) erstmals kristallin und analysenrein zu gewinnen. 55 überführten wir in die silylgeschützte Form als 1.3-Dithian-2-(methyl-trimethylsilylether) (60). Ebenso konnten wir erfolgreich bisher unbekannte höhere Homologe von 55 gewinnen, indem wir die Pentose L-Arabinose mit 1.3-Dimercaptopropan (54) zu dem vierwertigen Dithianalkohol 1.3-Dithian-2-L-erythrit (64) umsetzten. Entsprechend gelang uns die Umsetzung der Hexose D-Galaktose zu 1.3-Dithian-2-D-lyxit (62). 64 ließ sich in langsamer Reaktion zu 1.3-Dithian-2-(tetrakis-trimethylsilyl)-L-erythrit (66) silylieren.

E. Literaturverzeichnis

- 1) L. Birkofer und A. Ritter, Angew.Chem. 77, 414 (1965); Angew.Chem.Int.Ed. 4, 417 (1965).
- 2) L. Birkofer und A. Ritter, Liebigs Ann.Chem. 612, 22 (1958).
- 3) B.S. Griffin und A. Burger, J.Amer.Chem.Soc. 78, 2336 (1956).
- 4) J. Lehmann, Chemie der Kohlenhydrate, Thieme, Stuttgart 1976.
- 5) L. Birkofer und A. Ritter in W. Foerst (Ed.), Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. V, S. 185, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 6) V. Jäger in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd. V/2a, S. 378, Thieme, Stuttgart 1962.
- 7) E.J. Corey, D.Seebach und R. Freedmann, J.Amer.Chem. Soc. 89, 434 (1967).
- 8) F.C. Whitmore, L.H. Sommer, J. Gold und R.E. van Strien, J.Amer.Chem.Soc. 69, 1551 (1947).
- 9) J. Lehmann und R. Schäfer, Chem.Ber. 105, 969 (1972).
- 10) K. Siegert, Private Mitteilung.
- 11) H. Gilman, D.Aoki und D.Wittenberg, J.Amer.Chem.Soc. 81, 1107 (1959).

- 12) A.L. Raymond und E.F. Schroeder, J.Amer.Chem.Soc. 70, 2785 (1948).
- 13) N.K. Kochetkov und O.S. Chizhov, Adv.Carbohyd.Chem. 21, 74 (1964).
- 14) H.O.L. Fischer und E. Baer, Helv.chim.Acta 18, 514 (1935).
- 15) R. Engel, Chem.Rev. 77, 349 (1977).
- 16) E. Baer und R. Robinson, Can.J.Chem. 51 , 104 (1973).
- 17) Autorenkollektiv, Organikum, 15.Aufl., S. 484, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- 18) O.Th.Schmidt in R.L. Whistler und M.L. Wolfrom Ed., Methods in Carbohydrate Chemistry, Bd. II, S. 319, Academic Press, New York 1963.
- 19) L.F. Fieser und M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 2.Aufl., S. 1158, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 20) G.H. Jones und J.G. Moffart in R.L. Whistler und J.N. BeMiller (Ed.), Methods in Carbohydrate Chemistry, Bd. VI, S. 315, Academic Press, New York 1972.
- 21) G.B. Howarth, D.G. Lance, W.A. Szarek und J.K.N. Jones, Can.J.Chem. 47, 75 (1969).
- 22) vgl. l.c. 18, S. 322
- 23) a) T.P. Nevell, Chem. and Ind. 1959, 567.  
b) C.A. Bunton und V.J. Shiner, J.Chem.Soc. (London), 1960, 1593.

- 24) a) vgl. l.c., 4, S. 169.  
b) R. Criegee in W. Foerst (Ed.), Neuere Methoden der organischen Chemie, Bd. 1, 4.Aufl., S. 21, Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- 25) D. Horton und Ji-Hsiung Tsai, Carbohyd.Res. 58, 89 (1977).
- 26) J.S. Brimacombe, Angew.Chem. 81, 415 (1969).
- 27) vgl. l.c. 6, S. 389.
- 28) a) L. Birkofer, A. Ritter und H. Uhlenbrauck, Chem. Ber. 96, 3280 (1963).  
b) H. Stetter in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd.VII/2a, S. 540, Thieme, Stuttgart 1962.
- 29) a) G.C. Bond und P.B. Wells, Advan.Catalysis 15, 155 (1964).  
b) P.B. Wells, Chem.Ind. (London), 1964, 1742;  
c) H. Gutmann und H. Lindlar in H.G. Viehe (Ed.), Chemistry of Acetylenes, S. 355, Marcel Dekker, New York 1969.
- 30) P. Cadiot und W. Chodkiewicz in l.c. 29c, S. 937.
- 31) N.J. Nesterov, N.N. Belaev, M.D.Stadnichuk und A.A. Petrov, Zh.Obshch.Kim. 47, 109 (1977) nach: Chem. Inform. 41, 124 (1977).
- 32) H. Sakurai, T. Imoto, N.Hayashi und M. Kumada, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4001 (1965).

- 33) a) N.A. Sörensen, Proc.Chem.Soc. (London), 1961, 98.  
b) E.R.H. Jones, Chem.Brit. 1966, 6.  
c) F. Bohlmann, H. Bornowski und C. Arndt, Fortschr. Chem.Forsch. 4, 138 (1962).  
d) ibid., 6, 65 (1966).  
e) F. Bohlmann, Fortschr.Chem.Org.Naturstoffe 25, 1 (1967).  
f) B. Witkop, Angew.Chem. 84, 124 (1972).
- 34) a) U. Krüerke, J.Organomet.Chem. 21, 83 (1970).  
b) C. Eaborn und D.R.M. Walton, J.Organomet.Chem. (Amsterdam), 2, 95 (1964).
- 35) a) Rohm und Haas Co (Erf.J.J.Nedwick und J.R.Snyder) DAS 111, 9225 (4.10.1956) [C.A. 54, 15245 (1960)].  
b) S.A. Miller, Acetylene, Its Properties, Manufacture and Uses, Bd. I, E.Benn Ltd., London 1965.
- 36) BASF. (Erf.H. Pasedach, G.Schmidt-Thomeß und M. Seefeldler), DBP 1 042 584 [C.A. 51, 18510 (1957), 54, 20118 (1960)].
- 37) vgl. 1.c. 29c, S. 931.
- 38) a) M.F. Shostakovskii, N.N.Komarov und O.G.Yarosh, Zh.Prikl.Khim. 38, 435 (1965)/C.A. 62, 13172 (1965).  
b) Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim. 1966, 101/ C.A. 64, 12 712 (1966).
- 39) N.V. Komarov und O.G.Yarosh, Zh.Obshch.Khim. 36, 101 (1966)/ C.A. 64, 14207 (1966).
- 40) H.A. Schuyten, J.W. Weaver und J.D.Reid, J.Amer.Chem. Soc. 69, 2110 (1947).

- 41) l.c. 29c, S. 935.
- 42) J. Iwai und T. Iwashige, Chem. Pharm. Bull. Jap. (Tokyo), 9, 316 (1961).
- 43) W. Ziegenbein, Einführung der Äthynyl- und Alkynylgruppe in organische Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- 44) J. Cymerman-Craig, M. Moyle, P. Rowe-Smith und P. C. Wailes, Austral. J. Chem. 9, 391 (1956).
- 45) J. C. Cognacq, R. Skowronski, W. Chodkiewicz und P. Cadot, Bull. Soc. Chim. France 1967, 888.
- 46) H. Disselnkötter und P. Kurtz, Liebigs Ann. Chem. 679, 26 (1964).
- 47) M. B. Perry und R. K. Hulyalkar, Can. J. Biochem. 43, 573 (1965).
- 48) A. G. Brook et al. in a) J. Amer. Chem. Soc. 82, 5102 (1960).  
b) Can. J. Chem. 42, 298 (1964).  
c) J. Organomet. Chem. 3, 314 (1965).  
d) D. F. Harnish und R. West, Inorg. Chem. 2, 1082 (1963).
- 49) D. Seebach, Synthesis 1, 17 (1969).
- 50) A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones und N. R. Davis, J. Amer. Chem. Soc. 89, 431 (1967).
- 51) a) D. S. Tarbell, D. P. Harnish, Chem. Rev. 49, 67 (1950);  
b) vgl. l.c. 7.

- 52) H. Paulsen, V. Sinnwell und P. Stadler, Chem. Ber. 105, 1978 (1972).
- 53) J. English und P.H. Griswold, J.Amer.Chem.Soc. 70, 1390 (1948).
- 54) H. Paulsen und W. Bartsch, Chem.Ber. 108, 1229 (1975).
- 55) D.J. Peterson, J. Org.Chem. 33, 780 (1968).
- 56) vgl. H.J. Bestmann in l.c. 5, S. 21.
- 57) H. Paulsen, Chem.Ber. 110, 2146 (1977).
- 58) J.B. Jones und G. Raysham, Can.J.Chem. 50, 1414 (1972).
- 59) R.M.Carlson und P.M. Helquist, Tetrahedr. Letters 1969, 7
- 60) vgl. l.c. 19, S. 525.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Leonhard Birkofer

danke ich sehr herzlich für die außergewöhnliche Förderung und die wohlwollende Anteilnahme, mit der er die Ausführung der vorliegenden Dissertation begleitet hat. Für die stete Diskussionsbereitschaft und hilfreiche Anleitung bin ich ihm besonders verpflichtet.

Herrn Dr. Günter Schmidtberg danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. Durch schnelle und gründliche Dateninterpretation war er eine entscheidende Hilfe bei den einzelnen Versuchen.

Herrn Dr. Hatem Haddad danke ich für die Aufnahme der NMR- und IR-Spektren und die zahlreichen anregenden Diskussionen.

Mein Dank gilt ferner Frau Hedwig Hell und Herrn Dieter Jansen für ihre wertvolle und sorgfältige Unterstützung bei den präparativen Arbeiten.

Zum Gelingen der Arbeit trug auch die gute Zusammenarbeit in dem Arbeitskreis um Prof. Dr. L. Birkofer bei.



## Lebenslauf

Am 21.7.1948 wurde ich als zweites Kind der Eheleute Inge Wundram, geb. Kiock, und Dr. Klaus Wundram in Iserlohn geboren.

Ostern 1955 wurde ich in die Volksschule in Altenbochum eingeschult. Ostern 1959 wechselte ich auf das Staatliche-Humanistische-Gymnasium in Bochum. Wegen der Versetzung meines Vaters zogen wir 1961 nach Düsseldorf, wo ich bis zum Abitur im Sommer 1968 das Staatliche Görres-Gymnasium besuchte.

Im Wintersemester 1968/69 schrieb ich mich für Chemie in der Universität Düsseldorf ein. 1970 heirateten Wiebke Wundram, geb. Sender, und ich. 1971 bestand ich die Vordiplomprüfung. Am 8.7.1974 erhielt ich das Diplom der Chemie.

Die Diplomarbeit stand ebenso wie die vorliegende Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. L. Birkofer.

Die experimentellen Arbeiten wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf ausgeführt.

Seit 1974 bin ich als Vorlesungsassistent tätig.





